

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

Хіміко-технологічний факультет

Кафедра технології електрохімічних виробництв

«На правах рукопису»
УДК _____

До захисту допущено:

В.о.Завідувач кафедри

_____ Юрій ГЕРАСИМЕНКО

« ____ » _____ 12 _____ 2020 р.

Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

за освітньо-професійною програмою

« Електрохімічні технології неорганічних і органічних матеріалів»

зі спеціальності 161» Хімічні технології та інженерія »

на тему: «Електрохімічні сенсори для моніторингу складу водного середовища»

Виконав (-ла):

студент (-ка) VI курсу, групи ХЕ-91 мп

Пічкорський Владислав Ігорович _____

Керівник: к.т.н. ,

Букет Олександр Іванович _____

Консультант з охорони праці, доцент, к.т.н. доцент

Полукаров Юрій Олексійович _____

Консультант з економічної частини, доцент, к.т.н. доцент

Підлісна Олена Анатоліївна _____

Консультант з автоматизації, ст. викл.

Лукінюк Михайло Васильович _____

Рецензент доцент, к.т.н., доцент

Косогіна Ірина Володимирівна _____

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації немає запо-
зичень з праць інших авторів без відповідних посилань.

Студент (-ка) _____

Київ – 2020 року

Реферат

Електрохімічні сенсори для моніторингу складу водного середовища
Пічкорський В.І. – Київ: НТУУ "КПІ ім. Ігоря Сікорського", ХТФ, ХЕ-91мп
Дипломний проект, 2020 рік, Кількість сторінок – 98, таблиць – 17,
рисунків – 99, літературних джерел – 23.

Розроблено амперметричні сенсори компонентів водного середовища, які є одними з найбільш важливих для його біогенної й корозійної активності – іонів калію й молекулярного кисню.

Сенсор іонів калію має робочий електрод з берлінського лазуру й допоміжний, наприклад, хлорсрібний електрод. Реакція на робочому електроді ініціюється абсорбцією іонів калію з відновленням берлінського лазуру до білої солі Еверіта. Іони калію вбудовуються в кристалічну ґратку активного покриття. Допоміжний електрод підтримує електричний і матеріальний баланс електрохімічної комірки. Часткове поновлення шару берлінського лазуру відбувається в період релаксації за рахунок окиснення киснем повітря.

Відпрацьовано методику електрохімічного нанесення берлінського лазуру шляхом фіксації першої стадії катодного відновлення іонів заліза(III) до заліза (II) внаслідок миттєвої обмінної реакції з іонами червоної кров'яної солі. Можливі шляхи вдосконалення даного процесу полягають у підборі умов сорбції іонів заліза й гексацианоферату в подвійний електричний шар при врахуванні ф-шкали Антропова.

Розроблено сенсор кисню як аналог елемента Кларка, який є дешевшим внаслідок використання робочого електрода з посрібленого мідного дроту. Допоміжним електродом є свинцевий циліндр, відділений від робочого електрода гідрофільним сепаратором. Електроліт сенсора є змінного складу внаслідок масообмінних процесів з оточуючим середовищем через напівпроникну поліетиленову мембрану. Сенсор відрізняється простотою конструкції й технологічністю виготовлення й має зберігатися у водогінній воді.

Показано, що при правильному підборі довжини навитого поверх сепаратора робочого електрода з посрібленого мідного дроту та проникності (товщини) поліетиленової мембрани сигнал сенсора мало залежить від природи й електропровідності аналізованого розчину й визначається передусім концентрацією розчиненого у воді кисню.

У проекті також розроблено варіант цеху для збору водних датчиків на кисень з використанням сучасного обладнання, порахована собівартість створення такого підприємства. Виконано розрахунок рентабельності та передбачено варіант перепродажу цеху чи перекваліфікація цеху. Проаналізована потенційна шкідливість цеху, та враховані заходи з його зниженнями.

Ключові слова: кисень, іони калію, сенсор, мембрана, сепаратор, датчик, напруга, потенціал, берлінський лазур, автоматизація, стартап, охорона праці.

Abstract

Electrochemical sensors for composition's monitoring of aqueous media
Pichkorsky V.I. - Kyiv: NTUU "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", HE-91mp

Diploma project, 2020, Number of pages - 98, tables - 17, drawings - 99, literary sources - 23.

Ampermetric sensors for the components of the aquatic environment, which are one of the most important for its biogenic and corrosive activity - potassium ions and molecular oxygen, have been developed.

The potassium ion sensor has a working electrode made of Berlin azure and an auxiliary, for example, silver chloride electrode. The reaction at the working electrode is initiated by the absorption of potassium ions with the reduction of the Berlin azure to the white salt of Everit. Potassium ions are embedded in the crystal lattice of the active coating. The auxiliary electrode maintains the electrical and material balance of the electro-chemical cell. Partial renewal of the Berlin azure layer occurs during the period of relaxation due to oxygen oxidation of air.

The method of electrochemical application of Berlin azure by fixing the first stage of cathodic reduction of iron (III) ions to iron (II) due to the instantaneous exchange reaction with red blood ions has been developed. Possible ways to improve this process are to select the conditions for sorption of iron ions and hexacyanoferrate into a double electric layer, taking into account the $\square$ -Antropov scale.

An oxygen sensor has been developed as an analogue of the Clark element, which is cheaper due to the use of a working electrode made of silver-plated copper wire. The auxiliary electrode is a lead cylinder separated from the working electrode by a hydrophilic separator. The electrolyte of the sensor is of variable composition due to mass transfer processes with the environment through a semi-permeable polyethylene membrane. The sensor differs in simplicity of a design and technologic manufacturing and has to be stored in tap water.

It is shown that with the correct selection of the length of the working electrode wound on top of the separator made of silver-plated copper wire and the permeability (thickness) of the polyethylene membrane, the sensor signal depends little on the nature and electrical conductivity of the analyzed solution.

The project also developed a version of the shop for the collection of water sensors for oxygen using modern equipment, calculated the cost of creating such an enterprise. The calculation of profitability has been performed and the option of resale of the shop or retraining of the shop is provided. The potential harmfulness of the shop is analyzed, and measures with its reductions are taken into account.

Key words: oxygen, potassium ions, sensor, membrane, separator, sensor, voltage, potential, Berlin azure, automation, startup, labor protection.

Зміст

Розділ 1. Літературний огляд	6
1.1. Сенсор	6
1.2. Берлінська лазур.....	10
1.3. Сенсори на кисень.....	22
1.3.1. Гнучкий датчик на кисень для неводних середовищ на основі часток CdSe та ZnS з піреном	22
1.3.2. Датчики флуоресцентного зондування з піренової міцели	22
1.3.3. Багатоядрові системи датчиків на кисень.....	23
1.3.4. Недорогий хімічний датчик споживання кисню на основі електро осадженої нано-мідної плівки.....	26
1.3.5. Високотемпературний кисневий датчик швидкої реакції на основі оксиду галію, легованого титаном.....	28
1.3.6. Ефективний оптичний подвійний датчик газу для одночасного виявлення кисню та аміаку.....	30
1.3.7. Високопродуктивний обмежуючий струм кисню датчик, що складається з високоактивних $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ електроду	38
Розділ 2. Експериментальна частина	42
2.1. Сенсор іонів калію для водного розчину	42
2.1.1 Методика експерименту з електродами із берлінського лазуру	42
2.1.2 Результати дослідження електродів з берлінським лазуром та їх обговорення.....	45
2.2. Сенсор кисню для водного середовища.....	49
2.2.1. Методика виготовлення сенсора кисню та експериментів з ним	49
2.2.2. Результати експериментів з сенсорами кисню та їх обговорення	51
ВИСНОВКИ	62
Розділ 3. Автоматичний контроль і керування виробництвом зі збору кисневих свинцево-срібних сенсорів для штучних та природних водойм.....	63
3.1. Аналіз технологічного процесу з виготовлення киснево-срібних сенсорів для штучних та природних водойм.....	63
3.2. Опис розробленої схеми автоматизації процесу вироблення свинцево-срібних сенсорів для природних та штучних водойм	64
3.3. Висновки, щодо поставлених задач автоматизації	64
4. Міні виробництво сенсорів для виміру вмісту кисню у воді	65
<i>Метою стартану є оцінка доцільності промислового виробництва сенсорів на кисень у водному середовищі, а також апробація мінімального виробництва.</i>	<i>65</i>
4.1. Загальна характеристика розробки.....	65
4.1.1. Розрахунок ціни інноваційної пропозиції на ринку.....	67
4.2 Аналіз зовнішнього та внутрішнього середовища підприємства.....	70
4.2.1 Загрози та можливості підприємства	70
4.3. Визначення ключових факторів успіху проекту методом Шонфільда	73

4.4. Визначення потенційних споживачів.....	74
4.5. Оптимальна технологія продажу	75
4.6. Концепція бізнес-моделі проекту	75
4.7. Карта бізнес-процесів реалізації проекту	76
4.8. Оцінка ризиків та страхування розробки.....	78
РОЗДІЛ 5. Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях	80
5.1 Охорона праці.....	80
5.1. Виявлення і аналіз шкідливих і небезпечних виробничих факторів на проєктованому об'єкті. Заходи з охорони праці.....	80
5.1.1. Повітря робочої зони	80
5.1.3. Виробничий шум і вібрація.....	82
5.1.4. Електробезпека.....	83
5.2 Безпека в надзвичайних ситуаціях	84
5.2.1. Безпека технологічних процесів і обслуговування обладнання	84
5.2.2 Пожежна безпека	84
5.2.3. Аналіз небезпеки об'єкта.....	86
Використана література:.....	87
Додаток А	89
Додаток Б	90
Додаток Г	94

Розділ 1. Літературний огляд

1.1. Сенсор

Сенсор – прилад для мониторінгу змін складу повітря, розчину ч твердих середовищах в реальному часі. Зазвичай вони селективно реагують на зміну хімічного складу оточуючого середовища. Сенсори інформують про зміну хімічного складу за допомогою відгуку у вигляді зміни електричного потенціалу, кольору, появи потоку електронів, флуоресценція, виділення теплоти, зміни коливальної частоти кристалу, поява магнетизму, тощо.

Оптичні сенсори вимірюють поглинання, відбивання чи люмінесценцію обумовлену хімічною реакцією.

Масочутливі сенсори використовують п'єзоелектричний ефект, який виникає в кристалах, що не мають центра симетрії. Під дією градієнта потенціалу виникає вібрація кристала з характеристикою резонансною частотою. Утворення на поверхні кристалу сторонніх речовин призводить до зміни резонансної частоти колювання кристалу, яка є мірою маси речовини.

$$\Delta H = -2.3 * 10^6 H^2 (M/S),$$

де ΔH – зміна частоти, Гц; H – кількісна частота кристалів; M – маса матеріалу на кварці; S – площа кристалу.

Чутливість таких сенсорів становить близько 10^{-9} г/Гц

Використовується для визначення газів та парів, що осаджуються на кристал.

Теплочутливі/калориметричні сенсори вимірюють тепловий ефект реакції за участю визначеного компоненту.

Так підвид таких сенсорів є термістори, які мають вигляді кульок у захисному шарі з точністю $\pm 0,005^\circ\text{C}$. Використовують в детекторах реакцій у непрозорих розчинах, протипожежній сигналізації, тощо.

Електрохімічні сенсори засновані на переносі електричних зарядів. Аналітичним сигналом може бути рівноважний чи не рівноважний електродний потенціал, потенціал окисно-відновної реакції, струм електролізу чи кількість електрики при електролізі, електропровідність, тощо.

Потенціометричні сенсори – електрохімічні сенсори, що визначають електрорушійну силу при рівноважних потенціалах електродів. Рівноважний потенціал електрода, на якому перебігає електрохімічна реакція



$$E = E^0 + (RT/\zeta F) \cdot \ln(a_A^a \cdot a_B^b \dots / a_C^c \cdot a_D^d \dots),$$

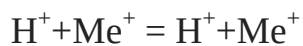
де a – активність відповідних компонентів; E^0 – стандартний електродний потенціал реакції; ζ - кількість електронів у реакції; T – абсолютна температура (K); R – універсальна газова стала, Дж $\cdot$ K $^{-1}$ $\cdot$ моль $^{-1}$);

F – стала Фарадея, (Кл $\cdot$ моль $^{-1}$)

Іон селективні електроди – сенсор, потенціал якого лінійно залежить від $\lg(a)$ визначеного іона в розчині. Іон селективні електроди мають іон-селективну мембрану, що має провідність тільки по певних іонах. За типом іонообмінної мембрани можна розділити на жорсткі мембрани (скляні електроди), з кристалічними мембранами, мембранами, мембранами з рухомим носієм, сенсibiliзованими мембранами та іон селективними польовими транзисторами.

Класичним іон селективним електродом є скляний електрод з жорсткою матрицею для визначення рН розчинів. У склі алюмосилікаті та силікатні іони утворюють нерухому сітку, в якій іонам лужних металів властива пев-

на рухливість. У розчині між іонами водню та іонами лужного металу скла Me^+ відбувається обмін



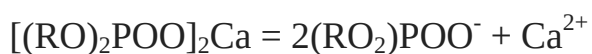
ЕРС мембранного електрода визначається в системі з двох однакових електродів, а досліджуваний розчин для зниження дифузного потенціала KCl . Опір скляних електродів близько 500 МОм , тому для них використовують вольтметри з внутрішнім опором 10^{11} - 10^{12} Ом .

Кристалічна мембрана іонселективних електродів виготовляється з LaF_3 , пресованого Ag_2S , сумішей Ag_2S з сульфідами чи хлоридами, тощо.

Різновидом іон селективних електродів є електроди з полімерної матриці, яка містить вищенаведені речовини, а саме Ag_2S , відповідні солі та добавки (мембрани Пунгора) [1. 245]

В якості половини матеріалу полімерних матриць використовують силіконовий каучук, полівінілхлорид з термопластами.

Електроди з рідкою мембраною містять пористу гідрофобну діафрагму, заповнену рідким іонообмінним або молекулярною активною речовиною, що відокремлює водну та неводну фази. Як іонообмінник зазвичай застосовують органічні солі в розчинах з низькою діелектричною проникністю. Так в кальцій-селективному електроді використовують ефіри фосфорної кислоти з двома аліфатичними радикалами, за участю яких на мембрані встановлюється рівновага



Електроди з аніонною функцією містять мембрани, заповнені іонітом з комплексів позитивно заряджених перехідних металів з нейтральними орга-

нічними лігандами. Недоліком електродів з рідкими мембранами є витік іонообмінника в досліджуваний розчин. Тому практичне застосування мають електроди, в яких іонообмінник іммобілізований в полівінілхлоридну плівку. Можливість створення обумовлена тим, що реагенти і органічні речовини з властивостями рідких іонообмінників одночасно є пластифікаторів і 30% полівінілхлориду, утворюють гомогенні, еластичні та міцні плівки, які придатні для виготовлення іонообмінних мембран.

Кондуктометричні сенсори ґрунтуються на зміни електропровідності, яка визначається за допомогою мостів змінного струму. Промислові кондуктометричні комірки містять кільцеві коаксіальні чи плоскопаралельні електроди, виконані з нержавіючої сталі чи графіту, а для агресивних розчинів – із золота, платини чи паладію. Властивістю кондуктометричних комірок характеризуються константою K , що визначається при вимірі електропровідності розчину з відомою питомою електропровідністю (зазвичай 0,01 – 1 МКСІ). В цьому випадку

$$\chi = K R^{-1}$$

де, R – величина опору розчину

Кулонометрія ґрунтується на залежності перетворюваної речовини на електроді від кількості електрики. Метод є безеталонним. 

Обов'язковою умовою кулонометрії є 100% вихід за струмом в ході електролізу. Електроліз може проходити за контрольованого струму чи потенціалу.

Кулонометрію використовують для слідкування за промисловими викидами у вигляді проточних систем. Потік проби з постійною швидкістю вводять в електролізер, у якому створюють умови для повного перетворення визначуваної речовини, концентрація речовини визначається за струмом електролізу та швидкістю потоку проби.

Вольтамперометричні сенсори ґрунтуються на залежності струму електрохімічного перетворення визначаваної речовини при зміні в часі визначуваного потенціалу, чи при постійному потенціалі робочого електрода. До першого з цих методів відноситься полярографія. [1.362, 1.363] [1]

1.2. Берлинська лазур

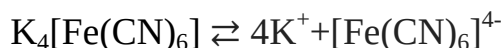
За однієї з версій у XVIII столітті Дізбах в Берліні відкрив берлінську лазур намагаючись створити червоний кошєніль в його лабораторії намагаючись зекономити. Для цього він збирався використати сульфат заліза та калій. Однак поташ від Іоганна Конрада Діплера був забруднений тваринними маслами. Коли Дізбах змішав забруднений калій з сульфатом заліза замість яскраво червоного він отримав дуже блідний колір. Намагаючись сконцентрувати його руйнуючи його очікування він побачив спочатку фіолетовий, а потім темно-синій. Це був перший зафіксований випадок отримання штучного синього пігменту.

Берлинська лазур є сумішшю з аніонів $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ та катіонів Fe^{3+} , Fe^{2+} , K^+ залежно від їх співвідношення колір може змінюватись від блідо синього до темно синього



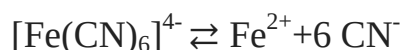
рис.1. Приклад забарвленості лазури

фероціанід $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ досить стійкий тому гідроліз у воді проходить за звичайною для ацидкомплексних з'єднань, приклад:



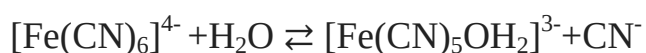
у зв'язку з чим не дає аналітичних реакцій на Fe^{2+} та CN^- п

овна константа розкладу



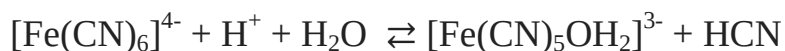
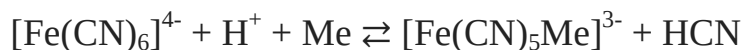
визначена потенціометричними вимірами становить 10^{-35}

за відсутності кисню розклад фероціанід аніон розкладається за такою схемою

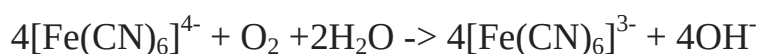


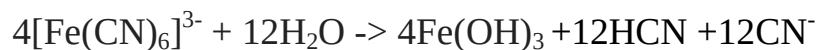
Середня константа нестійкості $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ становить $10^{-4} - 10^{-6}$, а для першого іона CN^- $10^{-2} - 10^{-4}$

В кислої середі можливі такі реакції рівноваги

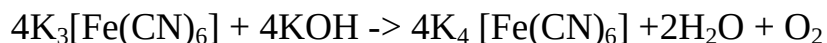


В присутності кисню розклад $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ у лужних розчинах проходить утворення $\text{Fe}(\text{OH})_3$ з подальшим осадженням





Такий розклад є мало ймовірним, через сильні відновлювальні властивості фероціаніду в лужному середовищі



С ходом заміщення міцність внутрішньої сфери падає, у розчин потрапляє Fe^{2+} та стає можливим утворення Fe^{3+} з утворенням малорозчинної лазурі

енергія активації $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ з ростом рН зростає, швидкість гідролізу $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ при облученні видимим світлом, х-гау, γ -випроміненням та ультразвуком пришвидшує. В ході кип'ятіння швидкість гідролізу зростає в наслідок часткового усунення HCN .

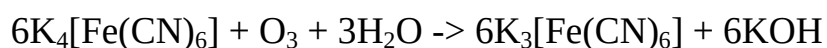
фероціаніди не носять ярко вираженої токсичності, однак здатні пригнічувати життєдіяльність живих організмів.

У зв'язку з можливістю Fe^{2+} легко окислюватись до Fe^{3+} , фероціаніди легко вступають у взаємодію з окисниками, в той час як відновники не взаємодіють за звичайних умов.

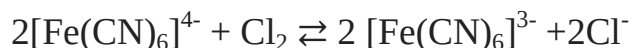
Сухі фероціаніди та у водних розчинах стійкі до дії до вільного водню, однак у кислому середовищі можливе відновлення до метиламіну, каталізатором такої реакції є паладій.

За підвищеної температури (350 C) та підвищеного тиску (200 атм) розкладаються розчини фероціанід до Fe_2O_3 , NH_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ та HCOOH у присутності кисню.

У кислому середовищі протікає з утворенням OH^-

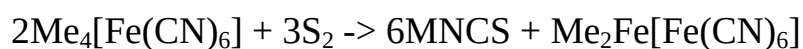


$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ у присутності вільного хлору, броду, йоду окислюється до залізосильнородістої кислоти.



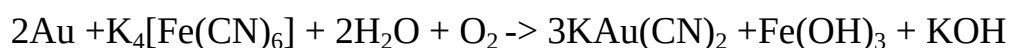
Залежно від умов ця реакція може проходити в зворотному напрямку.

За підігріву розчини фероціаніду можуть реагувати з порошкоподібною сіркою повільно.

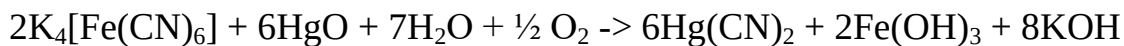


протікання реакції з сіркою на повітрі супроводжується почервонінням суміші за рахунок окислення заліза у зовнішній сфері до трьохвалентного.

З вільними металами фероціаніди реагують по різному, залежно від спорідненості з CN^- . Так залізо в них не розчиняється, золото, срібло, мідь повільно розчиняється за кип'ячінні та продувці повітрям

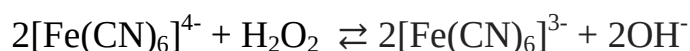


Фероціаніди повільно розкладаються окисью ртуті, навіть на холоді



освітлення та підігрів прискорюють цю реакцію .

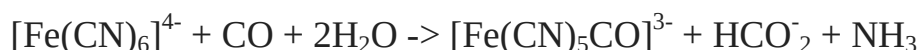
У кислому середовищі перекис водню окислює розчини фероціанідів, однак у присутності лугів починає діяти як відновник



За звичайних умов розчини фероціанідів не реагують з гідрaziном, гідроксиламіном, що являються відновниками; однак за підігріву суміш розкладається. Розклад залежить від рН; так в кислому середовищі утворюється HCN та лазурь; а в лужному фероціанід жовтіє за рахунок появи аквапентаціаноферату(II) $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}_2]^{3-}$

На томість лаузрiвi фероціанiди не реагують з NO не давая в якостi продукту навіть $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$

Взаємодія розчинів $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ з CO за низьких температур протікає настільки повільно, що навіть після місячної обробки тільки 0,25% вихідного розчину вступає в реакцію. Однак за підвищеної температури до 130C за 48 годин прореагує 90%

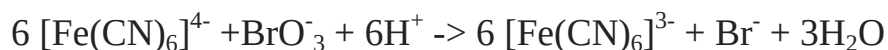


За пропусканні CO₂ в горячі розчини фероціанідів вони повільно розкладаються забарвлюючи розчин в синій та виділяючи HCN.

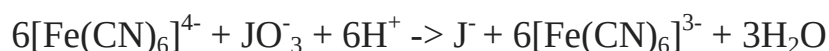
Вплив азотної кислоти на $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ залежить від умов впливу, так за підігріву розчин заліzosинеродистих солей з розбавленою HNO₃ проходить окислення $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, наряду з котрим спостерігається часткове розкладання комплексу з утворенням нітропрусида, HCN та інших продуктів розкладу. Нагрів з концентрованою HNO₃ призводить до розкладання фероціанідів через стадію утворення лазурі з акінчуваного повним розкладом ціаністого комплексу. Царська горілка також повністю розкладає $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

Солі кислот хлора (HClO, HClO₂ та HClO₃) являються окисниками в кислому середовищі окисляють іони $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ до фероціаніду наряду з утворенням іонів пентаціанфериту (III). Взаємодія фероціанідів з іонами BrO⁻ в кислому середовищі приводить до окислення фероціанідного аніона, ця реа-

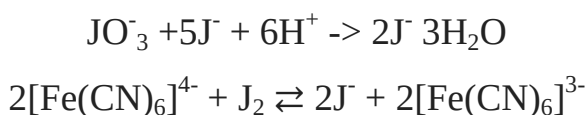
кція може використовуватись до кількісного визначення гіпобромітів та броматів.



Окислення фероціанідів кислими йодитами приводить до утворення $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$



супроводжується побічними реакціями

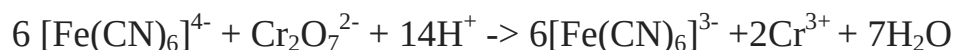


Сірководень починає розлагати іони $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ тільки за підвищених температур з виділенням HCN та малорозчинних солей залізосинеродистої солі двухвалентного заліза



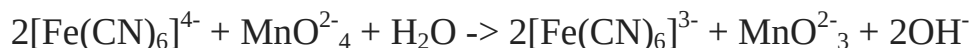
Аналогічно діє розчини сірчаної кислоти. Нагрітий розчин фероціанідів з концентрованою сірчаною кислотою призводить до поступового розчинення з утворенням $\text{H}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, HCN, CO, CO₂ та NH₃

Окислення $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ біхроматом проходить як в кислому так і в лужному середовищі проходить повільно та прискорюється за підвищеної температури



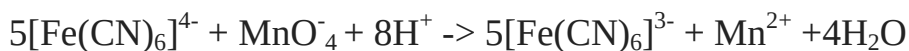
за контролю рН можна використовувати для кількісного визначення хрому.

Кип'ячіння з PbMnO_4 приводить до окиснення іонів $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

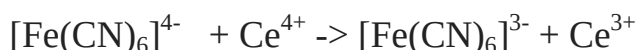


з утворенням марганцевої кислоти.

В кислому середовищі пермарганат кількісно окисляє $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$



Солі чотирьохвалентного церія окисляють іони $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$



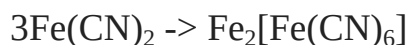
Фероцианіди двухвалентного заліза $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ може бути отримана впливом на солі Fe^{2+} розчинами заліzosинеродистої кислоти, фероцианідів натрію, калію, літію. За відсутності надлишку Fe^{2+} осад фероцианіду забруднюється лужними металами.

Наявність Fe^{2+} у зовнішній сфері $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ обумовлює швидке окислення осаду киснем, в ході чого колір змінюється з білого в синій. Для запобігання такого переходу в ході отримання операції слід проводити в атмосфері CO_2 , N_2 , H_2 чи інертних газів на холоді та в присутності невеликої кількості NaHSO_3 . Фероцианід заліза(II) також може бути отриман в ході термічного розкладу $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ та деяких її солей за відсутності кисню.

Відновлення солей з Fe^{3+} теж є методом отримання фероцианіду двухвалентного заліза. У випадку з берлинською лазур'ю $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ до

$\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ може відбутися за допомогою сірководню, в той час як $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ тільки за допомогою як найменш тіосульфатом.

Фероціаніди Fe^{2+} також отримують осадженням осадженням солей Fe^{2+} синільною кислотою, або її лужними ціанідами.



Залежно від шляхів отримання та степені відновлення заліза у зовнішній сфері, забарвлення може варіюватися від білого до зелено-жовтого чи навіть блакитного. Ця сполука є парамагнітною. Вона малорозчинна у воді та розбавлених кислотах, однак розчиняється у розчинах KCN та оксолатах лужних металів. Подібно іншим двухвалентним елементам може утворювати мішані ферроціаніди на кшталт $\text{Me}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Фероціанід трьохвалентного заліза може бути отримана в разі часткового окислення $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ чи турбулевої сині. Такий шлях отримання нерозчинної берлінської лазурі завжди містить домішки інших фероціанідів заліза. Окрас залежить від співвідношення $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$

Таблиця 1. Залежність кольору сполуки фероціанідів заліза, залежно від співвідношення іонів заліза

З'єднання	Колір	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$
$\text{Fe}^{\text{II}}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$	Білий	3:0
$\text{Fe}^{\text{II}}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$	Білий	3:2
$\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$	Синій	3:4
$\text{Fe}^{\text{III}}_7[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_{12}]_2$	Зелений	2:9
$\text{Fe}^{\text{III}10}[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_{18}]_3$	>>	3:16
$\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$	Коричневий	0:2

Нормальний фероціанід Fe^{3+} отримується у вигляді синього осаду в разі обробки солей $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ чи фероціанідів літія, кальція, магнія, натрія. Однак використання лужних металів при хімічному синтезі призводить до забруднення лазурі.

Розчинність $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ в воді за 25°C дорівнює $1,6 \cdot 10^{-6}$ моль/л. В розчинених кислотах вони малорозчинні, однак концентрована H_2SO_4 її до кислої солі $\text{HFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x \text{H}_2\text{O}$. У водному розчині щавлевої кислоти, оксалатів, тартратів та фосфатів берлінської лазурі розчинюється окрашуючи розчин у синій, що обумовлює утворення колоїдів. Коагулюють в ході стояння під світлом. Свіжоосаджений у стані $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ легко розкладається едкими лугами.

Подібно до інших трьохвалентних металів Fe^{3+} утворює мішані ферроціаніди на кшталт $\text{MeFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Такі солі характеризуються відносно легким утворенням золь забарвлених у зелений колір, завдяки чому на відміну від $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ часто називають «розчинними берлінськими лазурями»

В кристалічну решітку берлінської лазурі здатні вкраплюватись лише невеликі іони, такі як Li, Na, K в той час, як Rb та Cs вже не можуть.

Таблиця 2. оптичні властивості деяких фероціанідів

Фероціанід	α, λ	z	Джерело
$\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	10.22	4	[2. 775]
$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	10.15 ± 0.04	4/3	[2. 837, 1651]
$\text{NaFe}^{\text{III}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	10,2	4	[2. 743]
$\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	10,2	4	[2. 743]
$\text{RbFe}^{\text{III}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	10,2	4	[2. 743]
$\text{NH}_4\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	10,2	4	[2. 743]
$\text{Na}_2\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$10,2^{*2}$	4	[2. 743]
$\text{K}_2\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$10,2^{*2}$	4	[2. 743]
$\text{Rb}_2\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$10,2^{*2}$	4	[2. 743]
$\text{Cs}_2\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$10,2^{*2}$	4	[2. 743]
$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$10,2^{*2}$	4	[2. 743]

Фероціаніди утворюють дрібнокристалеву структуру, з неймовірно високою активністю. Більша частина молекул не може вклинюватись в решітку, у зв'язку з розмірами.

Лужні метали та водень можуть витіснити метали з зовнішньої сфери фероціанідів утворюючи мішані солі та ведуть в цьому випадку к іонообміники. [2]

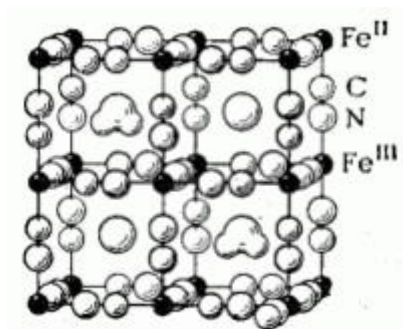


рис.2 кристалева структура берлінської лазури [3]

Берлинську лазур можна отримувати електрохімічно, проводячи осадження шляхом катодного відновлення розчину на основі трьох валентного заліза та фероціаніду, анодно окисляючи розчин на основі двовалентного заліза, анодного розчинення заліза в розчині двох валентного чи трьох валентного заліза.

Так катодний електроліт лазурування може мати наступний склад:

$K_3 [Fe (CN)_6]$ 2,2 г/л

$FeCl_3$ 1,08 г/л

HCl 0,12 г/л

$i_k=4$ мкА/дм²

нерозчинні аноди (вугілля, титан, тощо)



го лазуру

до-
зво-
ляє
отри-
мати
рів-
но-
мір-
ний
осад
бер-
лін-
сько

рис. 3. Приклад покриття з хлоридного електроліту лазурування (нерівності – желатин) [4]

як катод, так і анод можуть бути будь якої форми та структури, так існують випадки використання в якості катоду та аноду полотна просоченого електропровідним розчином до якого підключається платиновий токопідвід, на який через трубки 3д принтера подається електроліт

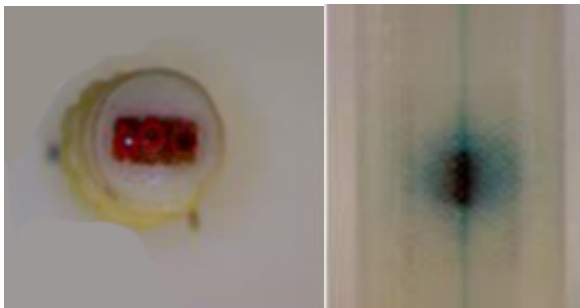


рис. 4, 5 приклад 3д електролізера на основі лазури [5]

1.3. Сенсори на кисень

1.3.1. Гнучкий датчик на кисень для неводних середовищ на основі часток CdSe та ZnS з піреном

Наночастинки стабілізованого тіолом CdSe/ZnS, оздоблений піриновими фрагментами CS@Py, виробляється шляхом реакції амінокристалевих наночасток CdSe/ZnS з 4-(пірен-4-іл) бутилом-11 – меркаптаноданеканоатом (Py-L)-SH, в пропорції [тіол]/[CS] 5000 моль до 1, під зворотнім холодильним на протязі 48 годин. Обмін амінних лігандів тіолатами - це ефективний процес, який зберігає більшу частину викидів наночастинок. Після очищення спектр поглинання УФ / Візу CS @ Py показав перший пік екситону CS при 622 нм, а також наявність піренового хромофору в середній кількості 200 молекул пірену на КС. [6]

1.3.2. Датчики флуоресцентного зондування з піренової міцели

До 3 мл водного розчину СТАВ (20 мМ) додавали різні кількості розчину піренового етанолу (5000 м.д.), щоб отримати піренову міцелу з концентрацією 0,02, 0,06, 0,2, 0,4, 0,6 і 0,8 мМ відповідно. Змішування відбувалося при ультразвуковій роботі протягом 20 хвилин при температурі 25 ° С, а потім залишалося ще на 2 години до подальшої характеристики, включаючи вимірювання гідродинамічного розміру та тест на чутливість до кисню.

Калібрування проводили у кюветі, наповненій 2 мл водної дисперсії піренового міцел (0,8 мМ), яку поміщали всередину герметичного пластикового пакета (об. = 80 л) з входом і вихідним отвором. Пластиковий мішок вакуумували спочатку перед кожною операцією, а потім надували газовою сумішшю O₂ (99,6%) / N₂ (99,6%) з різними співвідношеннями, що забезпечується газовим змішувачем WITT (тип KM60-2), в межах 1–25% з точністю до 1% абсолютної. Крім того, 50% суміш O₂ / N₂, чистий O₂ і N₂ були надані. Різні концентрації розчиненого кисню (DO) отримували шляхом провітрювання розчину зразка газовою сумішшю протягом 3 год. Всі вимірювання спектрів проводили при 25 ° С. Концентрації DO в дисперсії піренува міцелла були виведені відповідно до концентрації в насичених киснем розчинах (43 ppm) на основі рівняння розчинності кисню у воді.

Спочатку міцелловий розчин СТАВ був мутний з додаванням пірену, а потім знову став прозорим після ультразвукового дослідження протягом 20 хвилин, злегка опалесцентним кольором. Такий перехід розчинності вказує на те, що молекули пірену повністю розчинені в міцелах СТАВ; тобто утворюється піренова міцела. Важливо зауважити, що датчики піренових міцел є дуже надійними, оскільки їх можна відновити з каламутного стану після тривалого зберігання просто за допомогою ультразвуку. [7]

1.3.3. Багатоядрові системи датчиків на кисень

На рис. 1.3.3.1 показані схематичні креслення процесу виготовлення матриці датчиків ECDO з рухомою осередком. як показано

на рис. 1.3.3.1 (а), Ti / Au (30 нм / 150 нм) було завдано на 4-дюймову скляну пластину шляхом випаровування пучком і сформував візерунок.

для формування робочого і протівоелектродов матриці сенсорів M-Well ECDO за допомогою фотолітографії і

мокре травлення. Потім на SU-8 2002 року було нанесено покриття і візерунок для пасивирования робочого і протівоелектрода.

ліній, за винятком зон чутливого електрода і контактних майданчиків (рис. 1.3.3.1 (b)). Далі ще один Ti / Au (30

нм / 150 нм) було завдано і завдано на перший пасивуючий шар SU-8 шляхом відриву, щоб сформувати

з'єднувальні лінії опорних електродів датчиків ECDO в кожному ряду для спільного використання

Журнал Pre-proof

сполучна майданчик (Рис. 1.3.3.1 (с). Електроди порівняння Ag / AgCl призначені для формування тільки на першому SU8 у вигляді увігнутої вниз круглої форми в області чутливої свердловини. Для формування порівняння Ag / AgCl

Електроди товщиною 150 нм. Ag наносили електронно-променевим випаровуванням і формували візерунок методом відриву (рис.

1.3.3.1 (г)). Цей мереживний Ag буде хлорована для формування електродів порівняння Ag / AgCl після завершення 24

чутливі колодязі. SU-8 2002 використовувався для формування другого і останнього захисного шару, для пасивирования всіх

області електрода, крім активної області електрода і сполучних майданчиків (рис. 1.3.3.1 (е)). нарешті,

Виготовлена матриця датчиків ECDO з m-осередком була пов'язана з 24 лунками PDMS після поверхні плазми O₂

лікування (рис. 1.3.3.1 (е)). Розроблена матриця датчиків ECDO з m-лункою має спільні робочі електроди, електродів і притиелектродів [8]

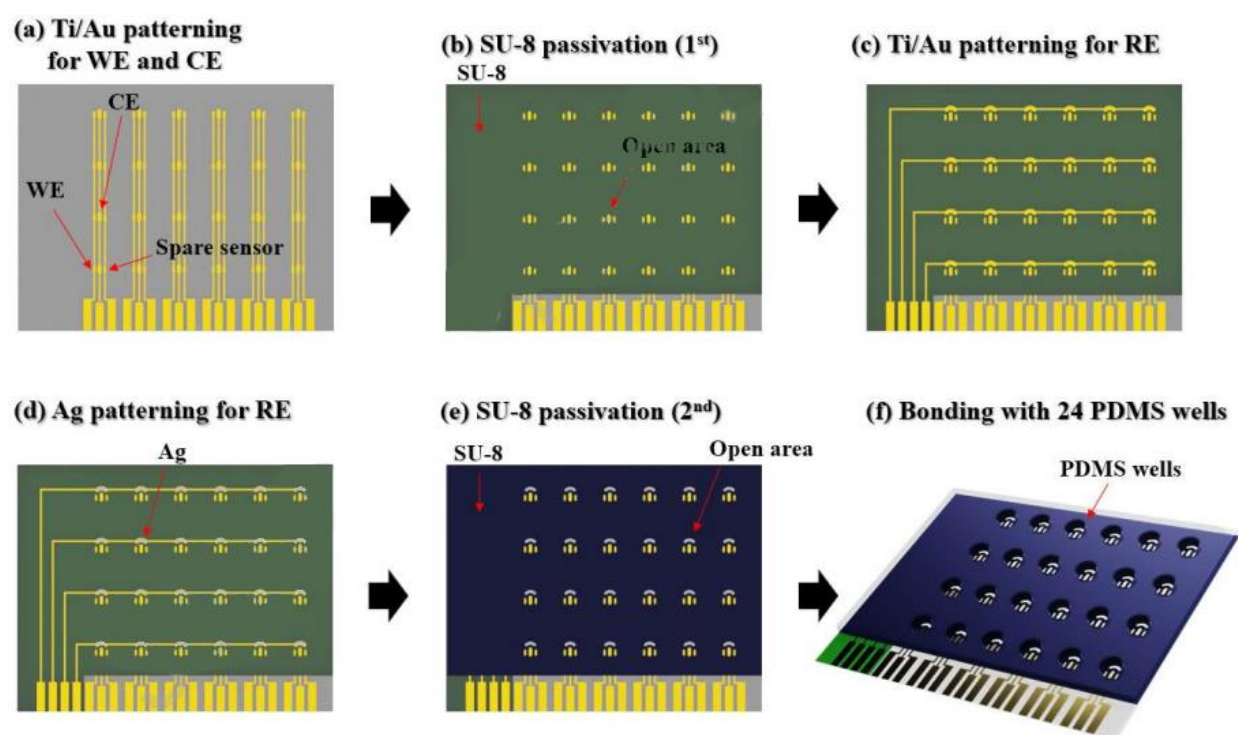


Fig. 1. Schematic diagram of the fabrication process for the m-well ECDO sensor array.

рис. 1.3.3.1 схема виготовлення багатояdroвих датчиків на кисень

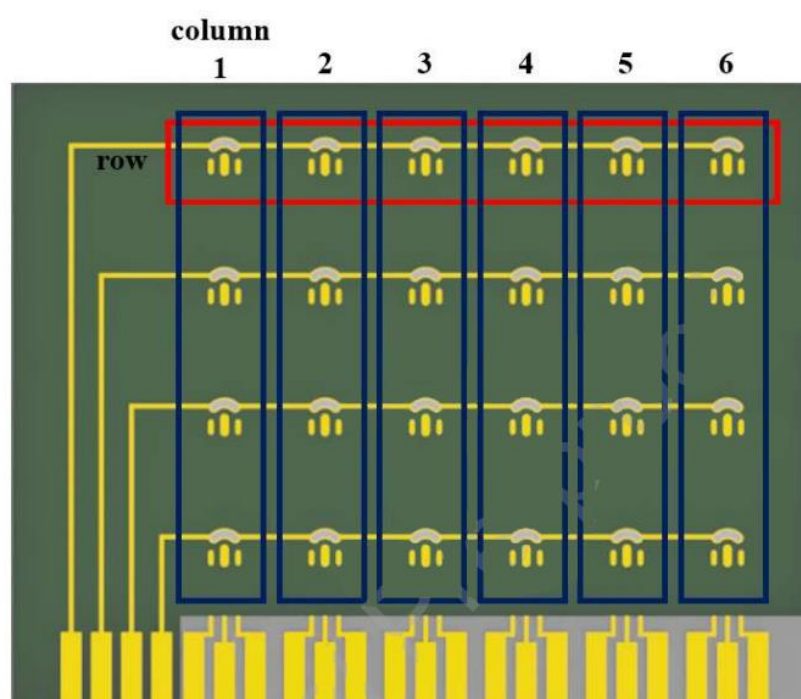
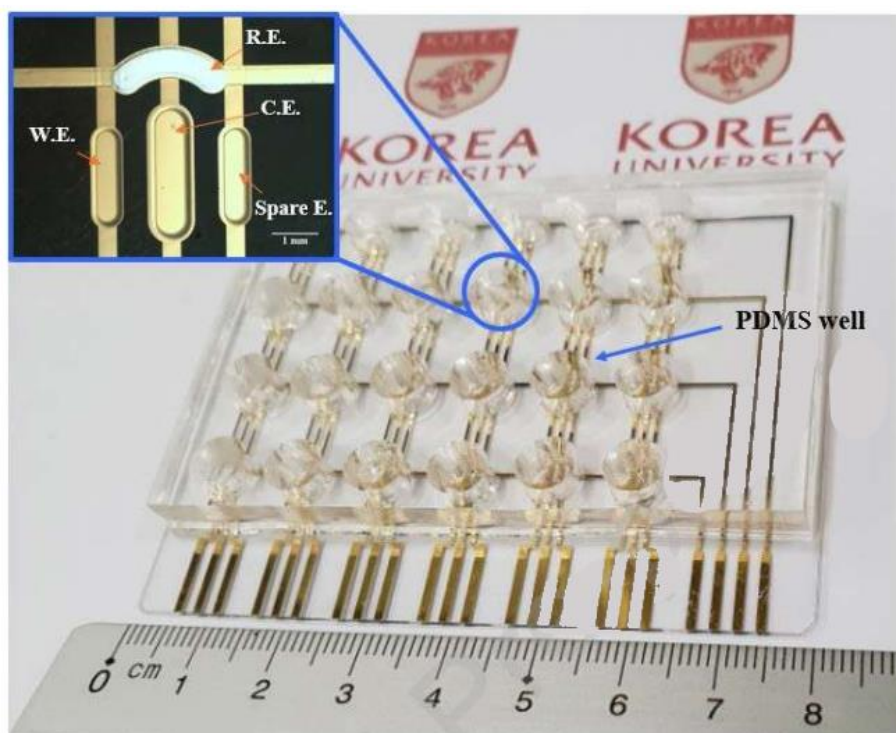


рис. 1.3.3.2 Принципова схема m-матричного масиву датчиків ECDO для вимірювання до 6 датчиків одночасно від окремих точок перетину рядків та



електродів стовпців

рис. 1.3.3.3 Фотографія виготовленого масиву датчиків ECDO m-well

1.3.4. Недорогий хімічний датчик споживання кисню на основі електро осадженої нано-мідної плівки

До електроосадження, Cu-кабелю і Cu-диска електродів були відполіровані наждачним папером 60 меш і ретельно промивали в бидистилюваної воді. Потім плівку зондування міді електроосаджували в потенціостатичних умовах при постійному потенціалі (потенціал осадження, DP) -1,0 В протягом певного часу (час осадження, Dt) 180 с від 4 мМ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ / 1 мМ H_2SO_4 ванна для Cu-електрода і 240 с від 8 мМ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ / 1 мМ H_2SO_4 ванна для Cu-дискового електрода.

У разі циклічної вольтаметричної підготовки (FSCV) швидкого сканування потенційне вікно сканування становило від -0,10 В до -1,30 В протягом 30 циклів при 100 мВ / с для Cu-кабельного електрода. У випадку Cu-дискового електрода потенційне вікно сканування становило від -0,80 В до -1,80 В при 100 мВ / с і 20 циклів. Отримані електроди промивали водою, подвійно дистильованою, щоб видалити адсорбовані види перед використанням.

SEM був використаний для дослідження морфології голих та модифікованих мідних електродів нано-Cu / Cu. Рис. 1.2.4.1 Показує SEM-зображення Cu-кабелю (A) та Cu-диска (B), нано-Cu / Cu-кабелю (C) та нано-Cu / Cu-диска (D), підготовленого в потенціостатичних умовах. як нано-Cu / Cu-кабель (E), так і нано-Cu / Cu-диск (F), приготовані з використанням осадження FSCV. Зображення SEM чітко вказували на те, що мідні електроди покриті мідними наночастинками діаметром від 40 до 125 нм.

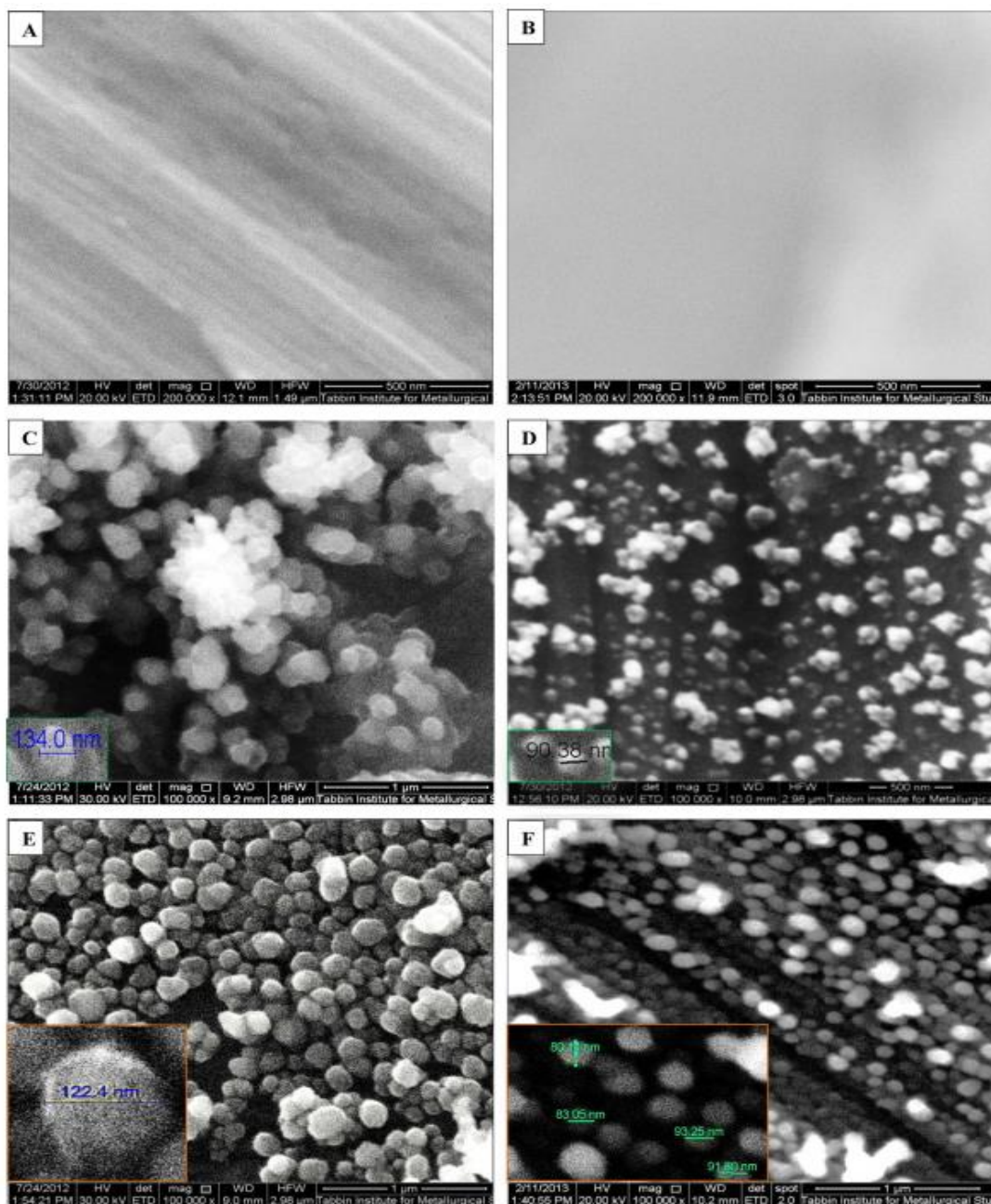


рис. 1.3.4.1 Зображення SEM Cu.cable та Cu.disk електродів (А, В); на-
но-Сu / Сu-кабель і nano-Сu / Сu-диск, приготований потенціостатичним оса-
дженням (С, D); nano-Сu / Сu-кабель і nano-Сu / Сu-диск, підготовлений
FSCV (Е, F), відповідно. Вставка: показує діаметр Сu-частинок.

Електроосаджена nano-Сu плівка, підготовлена FSCV, виявилася су-
цільною та рівномірною по всій поверхні підкладки без помітних тріщин, що
могло б забезпечити високу електрохімічну стійкість підготовленої плівки на
основі nano-міді.

Електроосадження за допомогою препарату FSCV виробляє рівномірні,
монодисперсні та стабільні датчики nano-Сu. Підготовлені датчики демон-
стрували низьку межу виявлення, відмінну відтворюваність, високий рівень

толерантності до Cl^- як основного іону, що перешкоджає, і швидкий час реакції. Крім того, підготовлені датчики ХПК легко виготовити та працювати, а також демонструють стійкі реакції протягом розумного часу. Підготовлені датчики демонстрували межу виявлення приблизно 2 мг / л, що могло б дати можливість аналізу ХПК у поверхневих водах (наприклад, озерах, річках). Підготовлені нано-Si модифіковані датчики ХПК були повністю оптимізовані з точки зору електрохімічних параметрів. Аналітична корисність оптимізованих датчиків, модифікованих нано-Si, була продемонстрована аналізом КОД на реальні проби води. Було виявлено, що отримані результати добре узгоджуються зі стандартним методом ХПК, що може забезпечити використання підготовлених датчиків у рутинному аналізі реальних проб води.

1.3.5. Високотемпературний кисневий датчик швидкої реакції на основі оксиду галію, легованого титаном

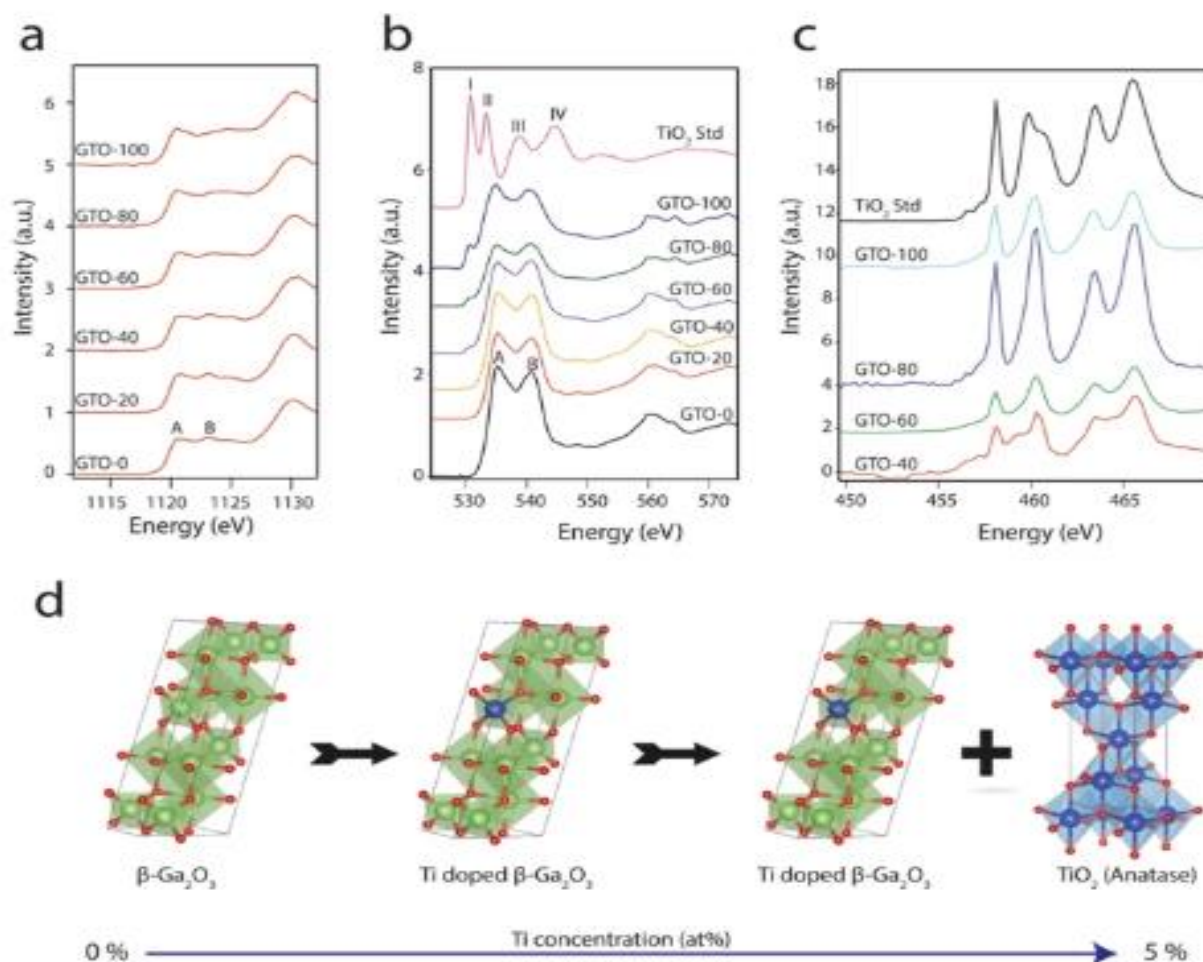


рис. 1.3.5.1. XANES-спектри ребро Ga L, O K-краю та Ti L-реберні плівки GTO, осаджені зі змінною концентрацією Ti. (а) Ga L-край. (б) O K-край. (с) Ti L-край. (d) Ілюстрація легування Ti в матриці Ga_2O_3 .

На рис. 1.3.5.1.b представлені O-крайові спектри зразків GTO разом зі стандартом TiO_2 . Спектр K-краю для стандарту TiO_2 відповідає характери-

стикам підпису анатази 40, що підтверджує фазу TiO_2 . У анатазі (стандарт TiO_2) перші два піки при низькій енергії (I і II) обумовлені дипольними переходами в смугові стани симетрії t_{2g} - e_g , розділеними "розщепленням поля ліганду" станів O_{2p} , гібридизованих із Ti_{3d} -штати, локалізовані на Ti -сайтах 41. Наступні два піки (III та IV) в стандарті TiO_2 обумовлені переходами до кисню $2p$, гібридизованого зі станами Ti_{4p} відповідної локальної симетрії b_3 і e в їх октаедральному середовищі 40. Спектр O_{K} -краю XANES з наноструктури Ga_2O_3 (GTO-0) сильно відрізняється від стандарту TiO_2 . Для зразка GTO-0 спектр XANES демонструє два основні піки при ~ 535 eV і ~ 542 eV (А і В. відповідно), аналогічний спектру $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 42. Також із кристалічної структури можна зробити висновок, що кисень також знаходиться в октаедральному та тетраедричному ділянках. Тут різниця спектрів O_{K} -краю XANES, показаної на фіг. 5b, між двома зразками (TiO_2 стандарт і GTO-0) є передпрофільною функцією завдяки допінгу Ti після GTO-60. Цей попередній край (~ 530 eV) виникає внаслідок існування енергетичного стану в зазорі. На рис.5.5в показані Ti_{L} -крайові спектри XANES зразків GTO, але титан не був виявлений XANES нижче для GTO-20. Для стандарту анатази (TiO_2) та всіх зразків GTO спостерігаються два набори піків, які розділені на ~ 6 eV. Це розщеплення відбувається завдяки розщепленню орбіти в ядрі на $2p$ рівнях 41, 43. Вважається, що структура цих двох наборів піків походить від розщеплення d -похідних кінцевих станів на t_{2g} - і e_g - подібні рівні 44, 45. Цей два набори піку також спостерігаються у зразках GTO, де титан вище межі виявлення в XANES. Це дослідження XANES, по суті, передбачає легування Ti в замінниках $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ у тетраедричному положенні, але при більш високій концентрації Ti фаза відокремлюється в TiO_2 (анатаз), як показано на ілюстрації на рис. 1.3.5.1.d.

Якість та дефекти атомного масштабу та кластеризація додатково досліджували атомно-зондовою томографією (APT) зразка з найвищою концентрацією Ti , тобто 5 at% (GTO-100). Зокрема, APT дозволяє нам перевірити кластеризацію допантів (якщо такі є) у найбільшій концентрації. Зразки APT витягували за допомогою сфокусованого іонного пучка (FIB) за допомогою зонда Omnip і встановлювали на мікропост для кільцевого фрезерування. Реконструкції зразка GT-100 показані на рис. 6з атомами Ga в червоному і Ti в синьому. Реконструкція APT показує об'єм $37,78 \times 35,98 \times 119,1$ нм³. Від реконструкції APT Ti рівномірно розподіляється по всій товщині плівки і не спостерігається помітного скупчення атомів Ti навіть за найвищої концентрації Ti . Таким чином, дані XANES та APT пояснюють структурну та хімічну якість плівок GTO

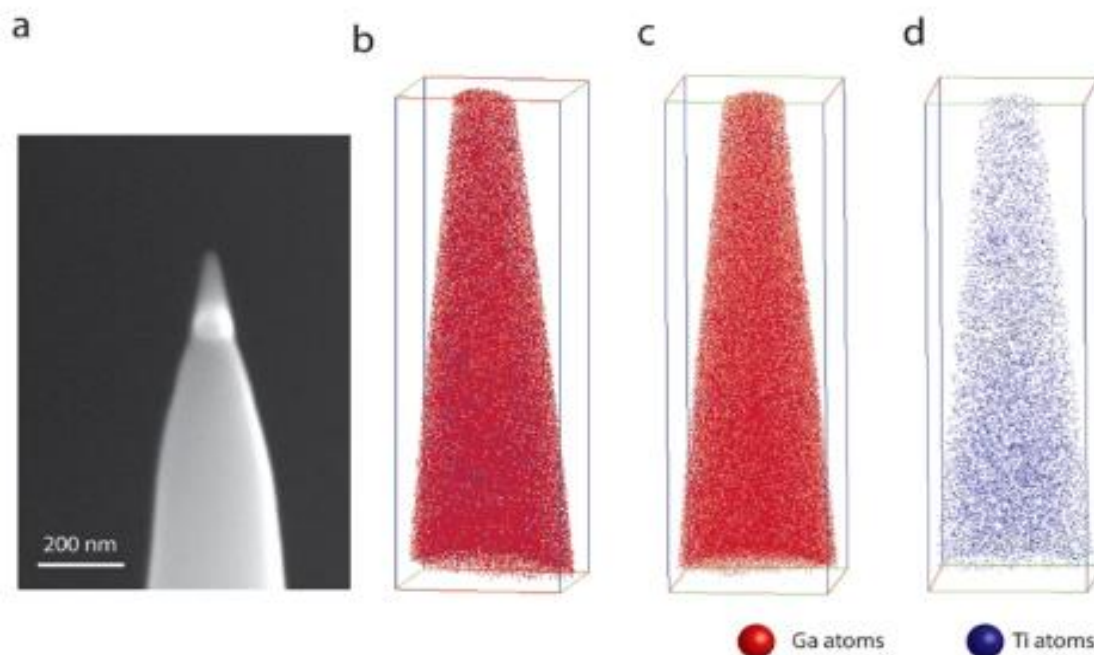


рис. 1.3.5.2 Реконструкція АРТ зразків GTO-100. (а) Зразок зразка, підготовлений після кільцевого подрібнення FIB. (б) Всеатомний вигляд реконструкції АРТ, що показує Ga червоним кольором, а Ti - синім кольором. (с) Атомний вигляд лише атомів Ga. (д) Атомний вигляд лише атомів Ti.

Продemonстровано підхід, заснований на селективному легуванні Ti в β -Ga₂O₃, щоб реалізувати надійні та високотемпературні високотемпературні датчики кисню для використання в електростанціях та транспортних системах. У легуваному Ti β -Ga₂O₃ швидкості реакції ~ 4 с відзначаються для кисневого датчика, що працює при 700 ° C. Це надзвичайно високо (~ 20 разів) порівняно з внутрішнім Ga₂O₃ або іншими датчиками кисню. Тирагований легатим β -Ga₂O₃ демонструє найнижчу енергію активації, низьку m - величину, хороший час відновлення та відмінну повторюваність. Структурний та хімічний аналізи вказують на роль Ti в β -Ga₂O₃ для підвищення продуктивності датчика. Ми вважаємо, що можуть бути доступні інші варіанти для подальшої настройки та покращення працездатності сенсорів, в той час як основні науки та механізми можуть бути застосовні до великого класу «легованих наноструктурованих оксидів для сенсорних застосувань». [9]

1.3.6. Ефективний оптичний подвійний датчик газу для одночасного виявлення кисню та аміаку

Спочатку готували підтримуючу матрицю кисневого датчика, розчиняючи 1,25 г ЕМ в 10 мл толуолу та 2,25 мл EtOH (99,5%), як описано в іншому місці [6]. Розчин був укупорений і магнітно перемішували до тих пір, поки не перетворилися в прозорий клейовий стан. З іншої сторони, 0,05 г барвника PtTFPP розчиняли в 10 мл тетрагідрофурану (99,9% THF), отримуючи високо гомогенний розчин для підвищення чутливості до кисню [7]. Нарешті, чутливий до кисню матеріал готували шляхом змішування 100-мкл ЕС мат-

риці та 20 мкл розчинів PtTFPP / THF. Підтримуюча матриця аміачного датчика формулювалася розчиненням 0,22 гм порошку СА в 10 мл оцтової кислоти при перемішуванні при 40 ° С з утворенням прозорого розчину [8]. Аміак-чутливий індикаторний розчин готували шляхом розчинення 0,05 г еозину Y барвника в 10 мл THF. Нарешті, чутливий до аміаку матеріал готували змішуванням 50-мкл матриці СА та 100-мкл еозину Y / THF розчини з 1 мг наночастинок кремнезему, які потім механічно перемішували при кімнатній температурі. Матеріал, що чутливий до кисню, був нанесений прядильним покриттям (150 об / хв протягом 20 с) на одній поверхні 0,7 мм скла підкладки, і матеріал, що чутливий до аміаку, був нанесений спіном (150 об / хв протягом 20 с) на іншій поверхні скляної підкладки. Залишковий розчинник у зразку випарювали при кімнатній температурі протягом 24 год для отримання запропонованого подвійного датчика газу для O₂ та NH₃, як схематично показано на рис. 1.2.6.1.

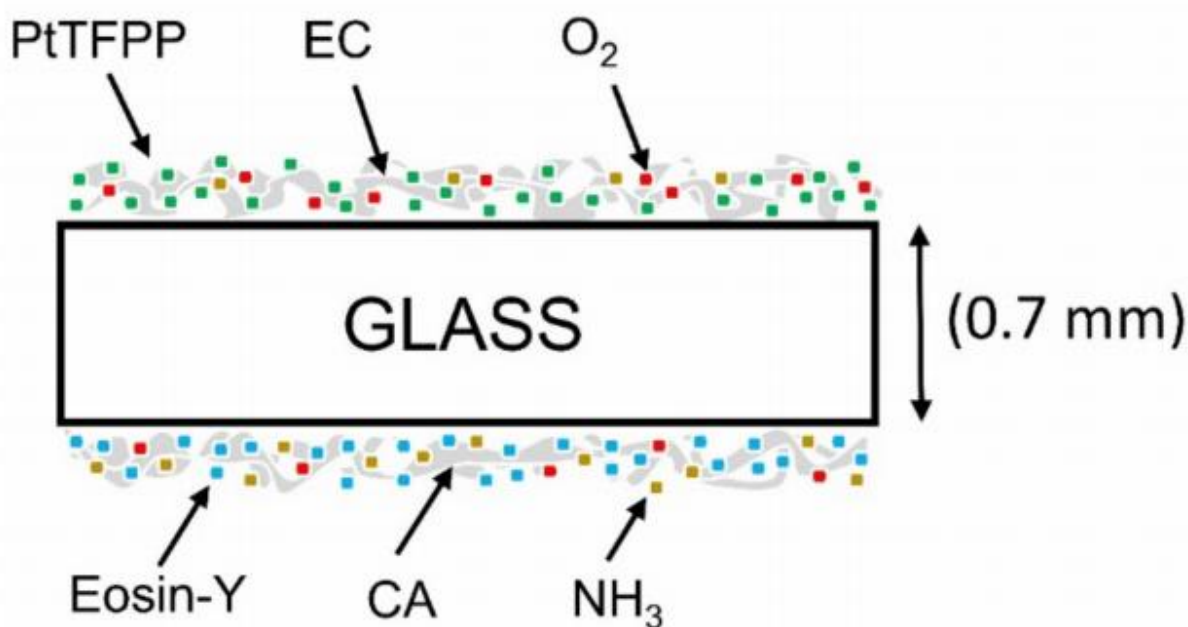


рис. 1.3.6.1. Принципова структура подвійного датчика газу NH₃ – O₂.

Рис.1.3.6.2. ілюструє принципову схему експериментальної установки, яка використовується для характеристики продуктивності оптичного подвійного датчика. У цьому експерименті було збудження флуоресценції забезпечується світлодіодом з центральною довжиною хвилі 405 нм, керованим генератором довільної форми хвиль (TGA1240, TOB Thurlby Thandar Instruments (TTi), Хантінгтон, Великобританія) на частоті 10 кГц. А USB4000 волоконно-оптичний спектрометр (U.S. Ocean Optics, Inc., Ларго, Флоріда, США) був використаний для вимірювання спектри випромінювання, тобто відносна інтенсивність флуоресценції. Концентрація O₂ та NH₃ регулювали змішуванням O₂, NH₃ та N₂ в змішувальній камері через регулятори масового потоку (Aalborg Instruments and Controls Inc., Нью-Йорк, Нью-Йорк, США,

модель GFC 17) при кімнатній температурі. Для вимірювання спектрів поглинання матеріалів з подвійним зондуванням використовували УФ-видимий спектрофотометр. Для приготування тонких плівок зондуючих матеріалів було використано спінове покриття (SWIENCO, Тайвань) скляний субстрат.

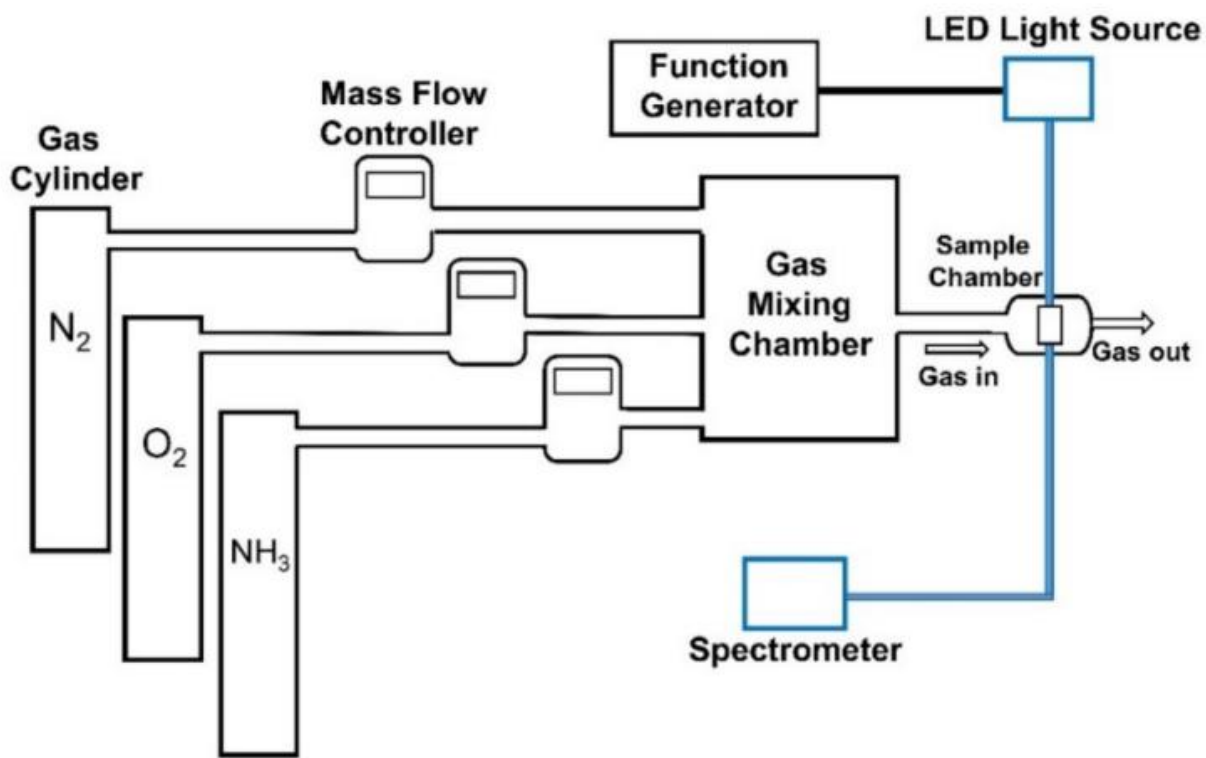


рис. 1.3.6.21 Експериментальна установка для оптичної подвійної сенсорної системи.

Рис.1.3.6.3. зображує спектри поглинання та флуоресценції матеріалів (PtTFPP та еозину Y), відповідно. Спектри поглинання були відзняті з окремих матеріалів при флуоресценції спектр був узятий з подвійного датчика, тобто комбінованого спектру флуоресценції PtTFPP і еозину Y матеріали. Центральні піки спектрів поглинання для PtTFPP та еозину Y становлять 400 нм і 534 нм відповідно. Крім того, еозин Y показує плечовий пік близько 400 нм. Як наслідок, як індикатор NH_3 , еозин Y, так і індикатор O_2 , PtTFPP, можуть ефективно збуджуватися одним 405 нм світлодіодне джерело, що демонструє сильну флуоресцентну емісію при 582 нм та 650 нм відповідно. Таким чином, індивідуальне виявлення газів O_2 та NH_3 здійснюється без будь-якої неоднозначності шляхом моніторингу добре вирішені яскраві викиди чутливих матеріалів. Плече при ~ 720 нм у флуоресценції Спектр подвійного датчика належить до спектру флуоресценції матеріалу PtTFPP.

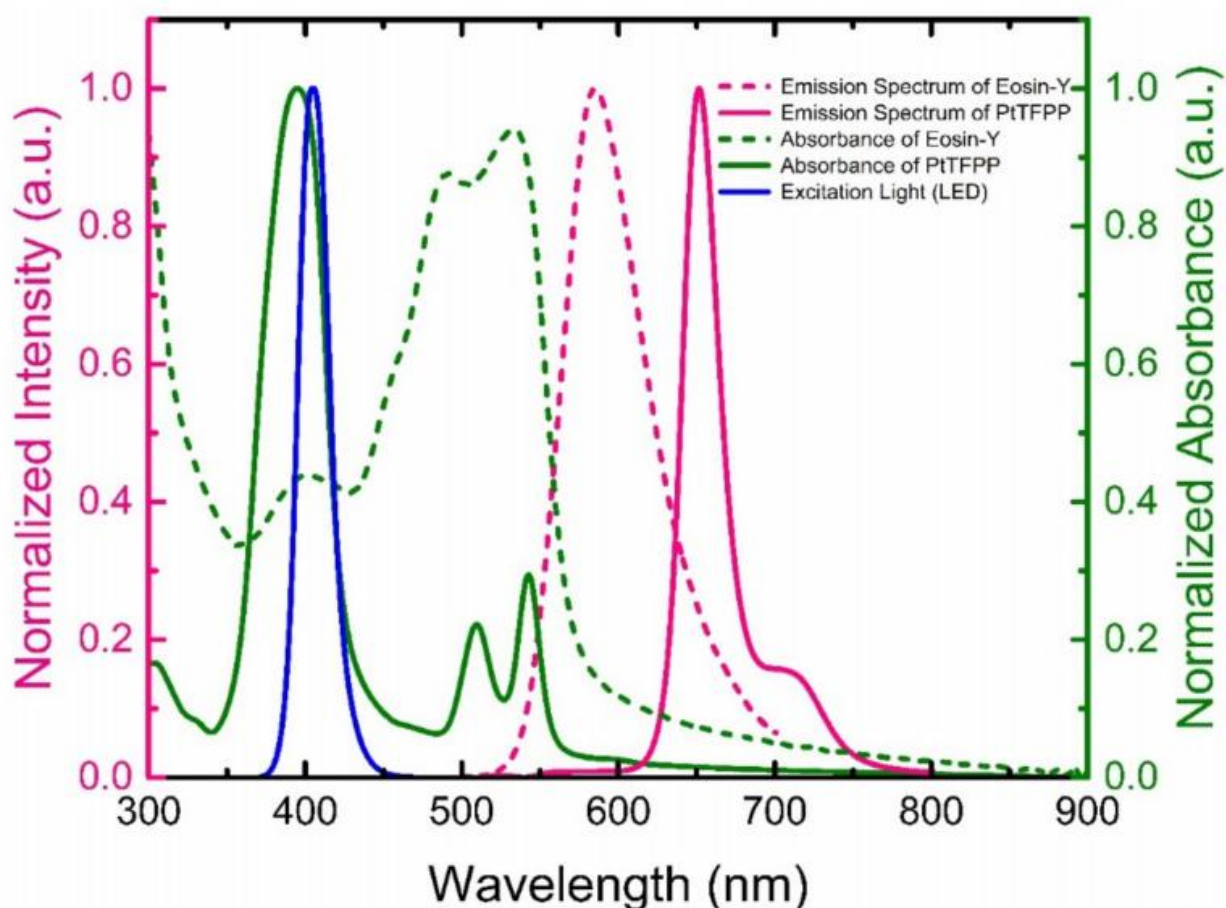


рис. 1.3.6.3. Спектри поглинання (зеленого кольору) та флуоресценції (рожевого кольору) сенсорних матеріалів використовується в оптичному подвійному датчику. Спектри поглинання та флуоресценції відбирали від індивідуумів матеріали. Синя крива представляє спектр джерела збудження світла (світлодіод).

На рисунку 1.3.6.4а зображені відносні спектри флуоресценції оптичного подвійного датчика при різному кисні концентрації. Подвійний датчик збуджувався світлодіодом 405 нм, а спектри флуоресценції - придбаний спектрометром, оснащеним CCD. Спектри викидів PtTFPP та еозину Y не показав (або незначний) спектрального перекриття чи перехресних переговорів. З рисунка 4а видно, що викид Спектр PtTFPP з піковою довжиною хвилі 650 нм є високочутливим до концентрації O₂. Цікаво, що на спектр викидів еозину Y не впливала зміна концентрації O₂ полегшення однозначного виявлення NH₃ в присутності O₂.

Діаграма Стерна-Вольмера для гасіння кисню на рисунку 1.6.4b показує взаємозв'язок між киснем концентрація та співвідношення інтенсивності флуоресценції за відсутності (I₀) та присутності (I) кисню. На графіку показано викривлення вниз із збільшенням концентрації, що виключає застосування Рівняння (1). З іншого боку, графік можна було б добре описати з урахуванням рівняння (2) викид чутливих флюорофорів, що призводить до най-

кращого пристосування. Відповідний дробовий внески та константи гасіння Штерна – Вольмера, витягнуті з фітінга, становлять $f = 0,98$ і $K_{sv} = 1,23$ проміле – 1 відповідно. Максимальна чутливість до молекул газу кисню досягається нашим подвійним газом датчик 60 при 100% кисневому середовищі.

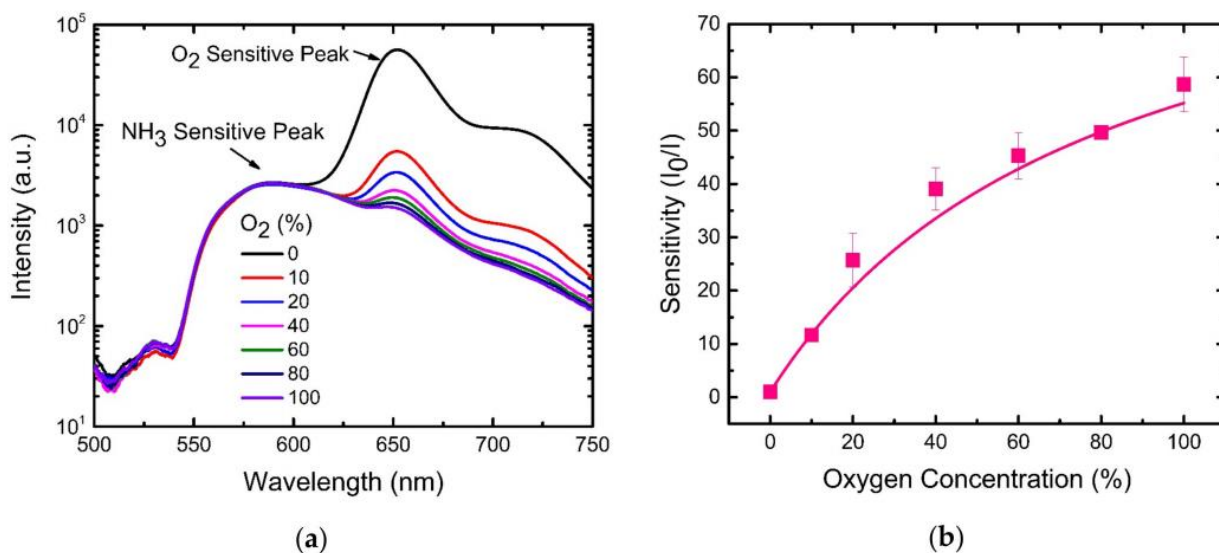


рис. 1.3.6.4. (а) Спектри випромінювання (напівавтомат) оптичних подвійних датчиків при різних концентраціях кисню (NH_3 -безпечне середовище) (b) Стерн-Вольмер сюжет для зондування кисню.

На рисунку 1.3.6.5а представлений спектр випромінювання еозину Y та PtTFPP з піковими довжинами хвилі при 582 нм і 650 нм відповідно. Спостерігаються інтенсивності флуоресценції при 582 нм та 650 нм зі збільшенням концентрації NH_3 . Зміна спектру викидів від PtTFPP є майже мізерно порівняно зі зміною флуоресценції еозину Y при 582 нм зі збільшенням концентрації NH_3 від 0 м.д. до 1000 м.д.

На графіку Стерн-Вольмера на малюнку 5b також показана кривизна вниз, яка схожа на O_2 крива зондування, а також може бути описана рівнянням (2). Відповідні дробові внески і константи загартування Штерна-Вольмера, витягнуті з найкращого пристосування, є $f = 0,98$ і $K_{sv} = 0,034 \text{ ppm}^{-1}$, відповідно. Максимальна чутливість до молекул газу аміаку досягається нашим подвійним датчиком газу становить 20 в аміачному середовищі 1000ppm.

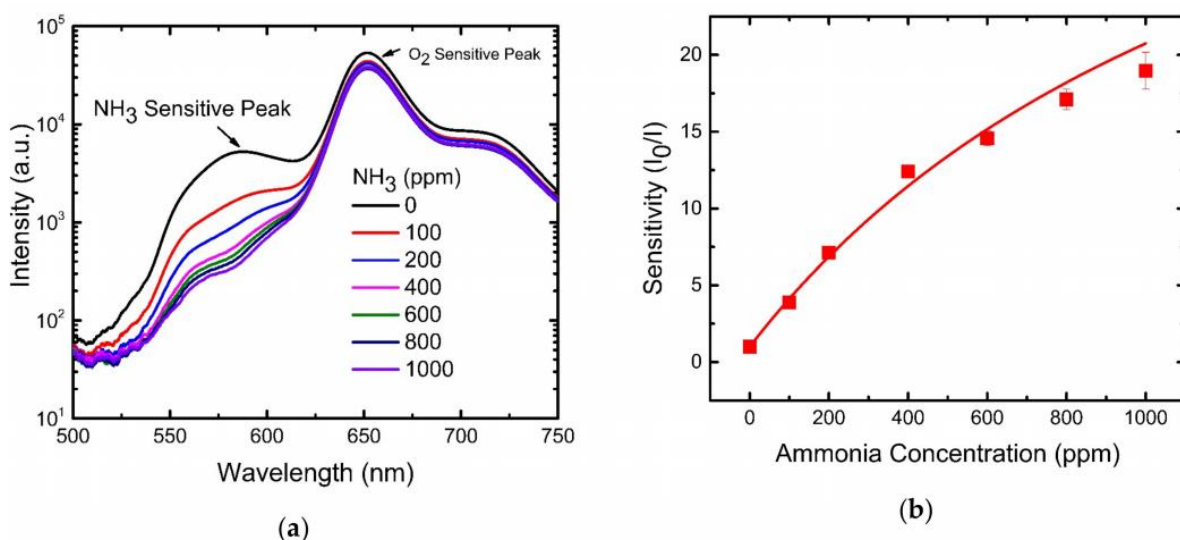


рис. 1.3.6.5. (а) Спектри викидів (напівмагнітна шкала) від оптичного подвійного датчика при різних аміаках концентрації (безкисневе середовище). (б) Стерн-Вольмер для виявлення аміаку.

Світлостійкість перевіряли, помістивши оптичний подвійний датчик під імпульс довжиною хвилі 405 нм опромінювали при кімнатній температурі у навколишньому світлі, а зміна інтенсивності флуоресценції контролювали. На малюнку 6 зображено, що відносна інтенсивність флуоресценції PtTFPP зменшилась на 0,05% і відносна Інтенсивність флуоресценції еозину Y знизилася на 0,08% після постійного освітлення протягом приблизно 1 год атмосфера. Нехтуючи невеликими змінами під експериментальною помилкою, ми можемо вважати оптичні подвійний датчик повинен бути досить фотостабільним протягом його робочого масштабу в експерименті з двома сенсорами.

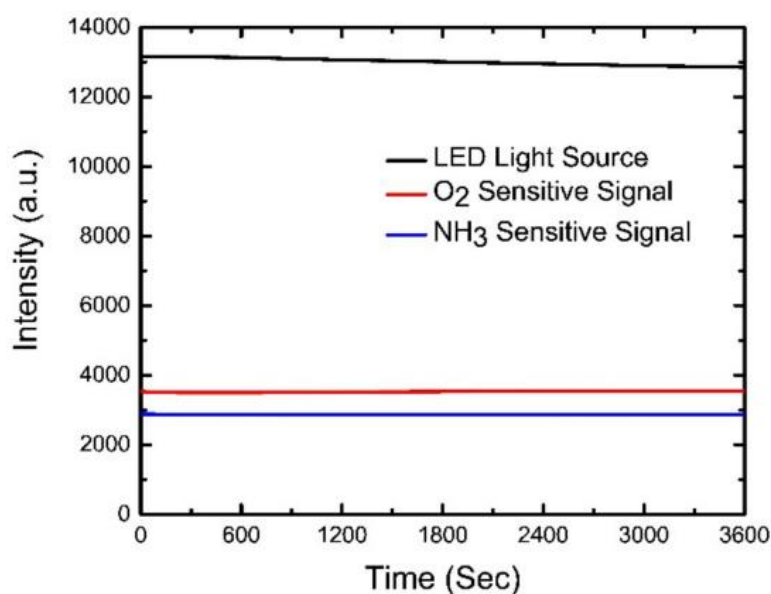
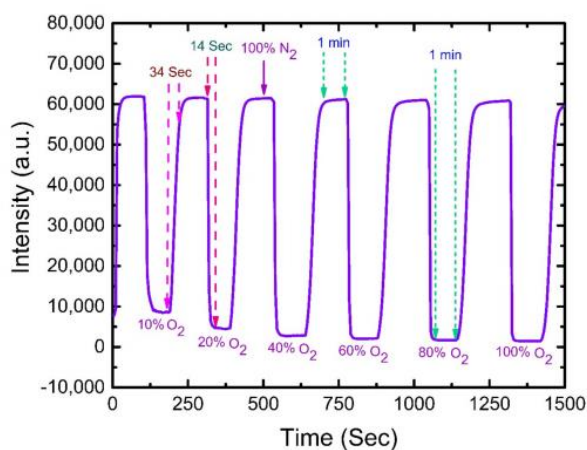
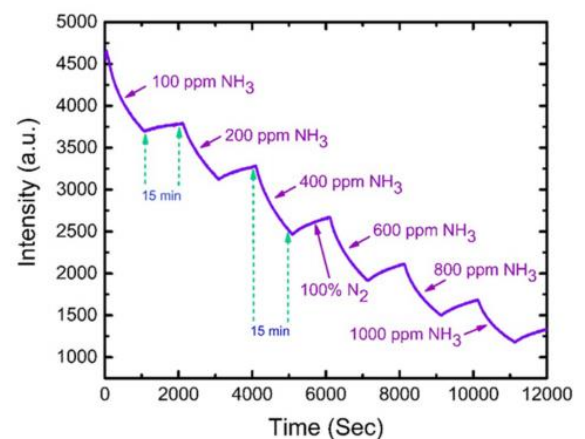


рис. 1.3.6.6. Фотостабільність оптичного подвійного датчика.

Швидка реакція датчика необхідна для практичного застосування. На рисунку 1.6.7а показано типовий динамічний відгук оптичного подвійного датчика для зондування O_2 при переключенні між 100% Газу від N_2 до 100% O_2 з поступовими кроками підвищення концентрації O_2 . Газ O_2 включався протягом 1 хв до тих пір, поки інтенсивність флуоресценції не припиняється до насиченого значення, а потім газ N_2 вивільняється для відновлення флуоресценції. Оптичний датчик O_2 показує час реакції 14 с при переключенні з N_2 на O_2 і час відновлення 34 с переключенням з O_2 на N_2 . Аналогічно, малюнок 1.6.7b ілюструє динаміку відгук оптичного датчика NH_3 . Концентрацію газу NH_3 збільшували поступово при кожному 15-хвилинний інтервал відновлення інтенсивності флуоресценції в атмосфері 100% N_2 . Датчик виявляв більш тривалий відгук (вимірювали 22 хв) і час відновлення (години) порівняно з киснем датчик Швидке відновлення можна досягти нагріванням матеріалу, чутливого до NH_3 , при 70 ° С протягом 80 хв. Таким чином, запропонований оптичний подвійний датчик забезпечує досить швидку реакцію для практичних застосувань.

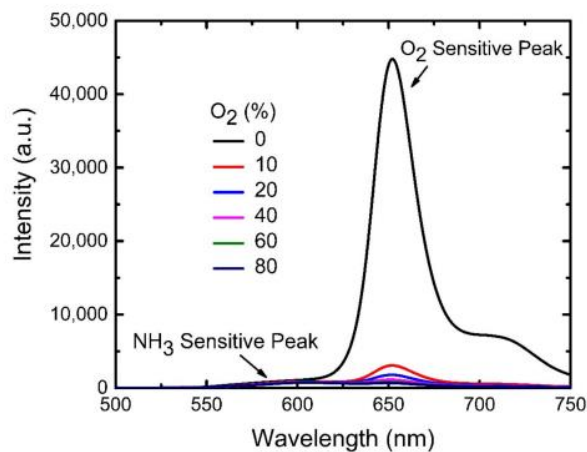


(a)

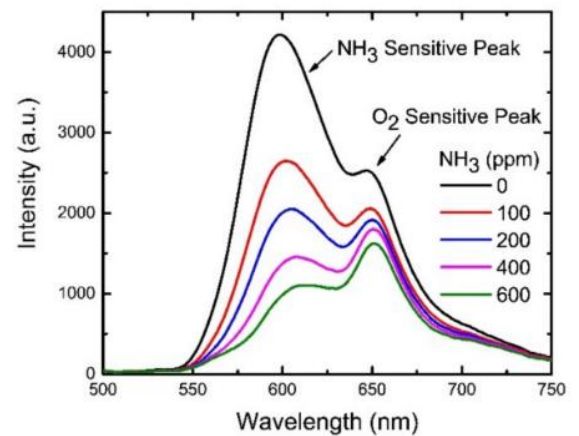


(b)

рис. 1.3.6.7. Динамічна реакція подвійного датчика при переключенні альтернативно з (a) 100% N_2 до 100% O_2 та (b) 100% N_2 до 1000 м.д. NH_3 поступово збільшуючи кроки концентрацій.



(a)



(b)

рис. 1.3.6.8. (a) O_2 -залежні спектри випромінювання оптичного подвійного датчика при концентрації NH_3 200 ppm. Діаграма чутливості при різних концентраціях кисню для кількох фіксованих концентрацій аміаку. (b) NH_3 -залежні спектри випромінювання оптичного подвійного датчика при концентрації 40% O_2

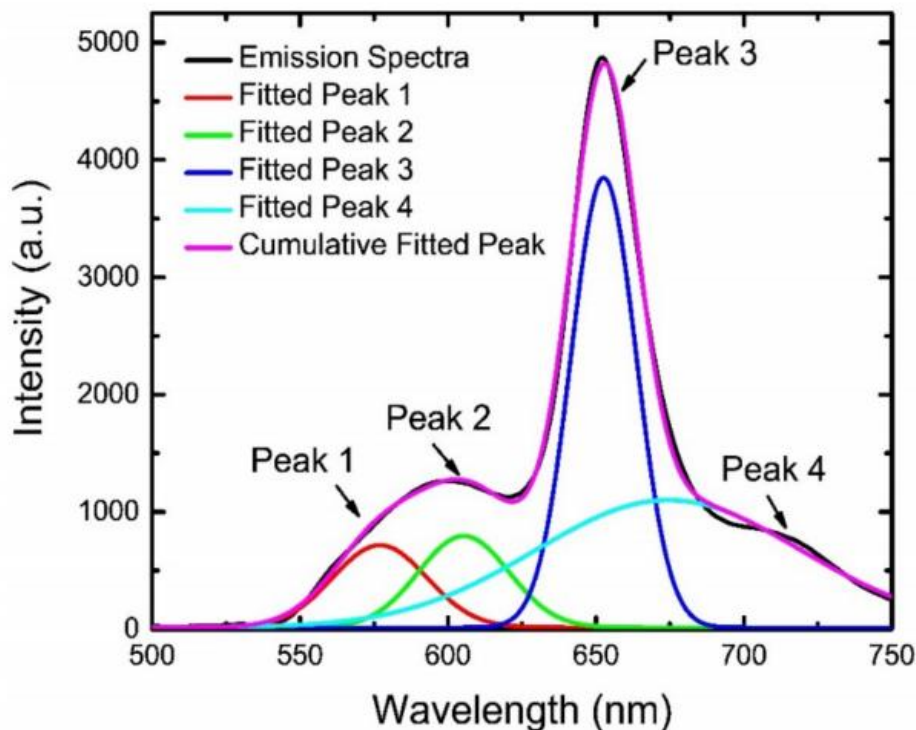
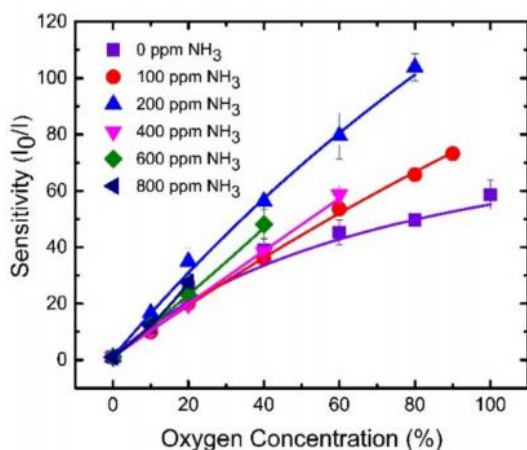
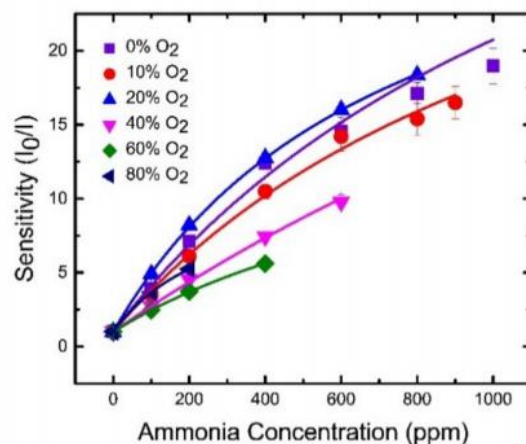


рис. 1.3.6.9. Гауссова підгонка та розширення піктограм для спектру, отримана при 10% O_2 та 100 проміле Атмосфера NH_3 .



(a)



(b)

рис. 1.3.6.10. Дані перехресної чутливості для O₂ та NH₃. (a) Діаграма чутливості при різних концентраціях кисню для кількох фіксованих концентрацій аміаку. (b) Діаграма чутливості при різних концентраціях аміаку для кількох фіксованих концентрацій кисню.

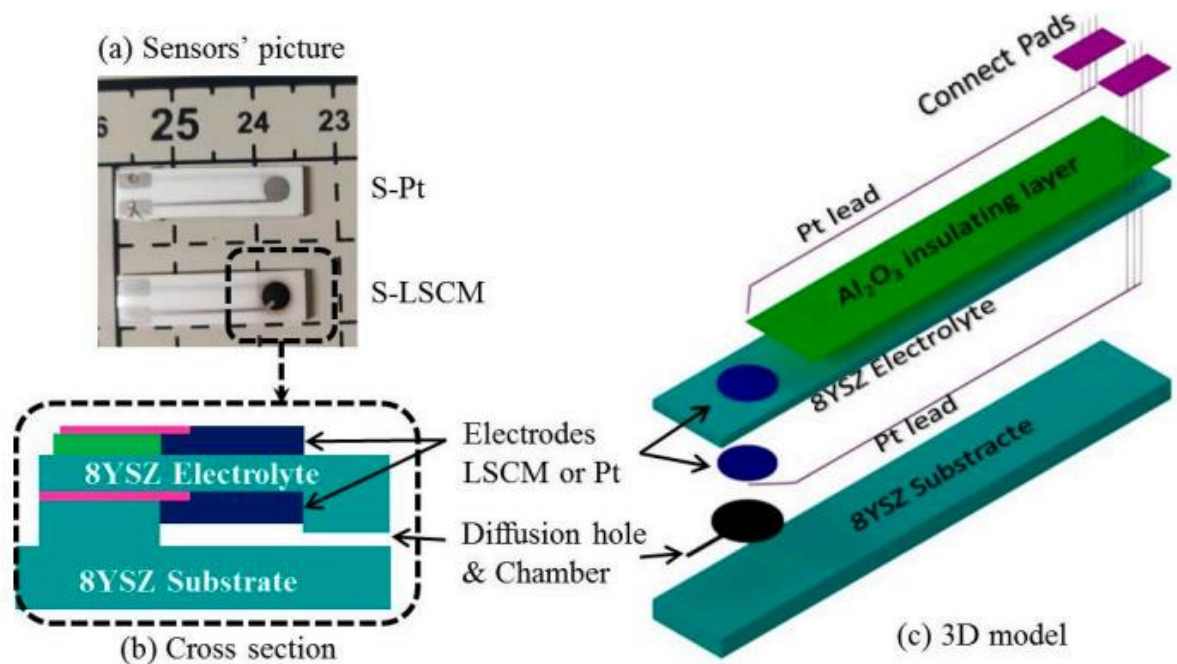
Оптичний датчик подвійного зондування кисню та аміаку концентрації на основі чутливих матеріалів, нанесених на скляну підкладку. Оптичний подвійний датчик виготовляли з використанням PtTFPP та еозину Y як флуоресцентних показників кисню та аміаку, відповідно. Показано, що чутливість датчиків кисню та аміаку становить 60 і 20 відповідно в киснево-аміачній змішаній камері. Час відповіді та відновлення для зондування кисню відбувається в секундах (14 с і 34 с відповідно), а в хвилинах (22 хв) і годин відповідно для зондування аміаком [14]

1.3.7. Високопродуктивний обмежувачий струм кисню датчик, що складається з високоактивних La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O₃ електроду

За технологією HTCC виготовлено два типи комірок з асиметричною бутербродною структурою оцінити електрохімічну активність LSCM та Pt, які прикріплені до поверхні 8YSZ електроліт. Датчик обмежувального струму з Pt або LSCM електродами також підготував HTCC технології. Комерційно доступні порошки 8YSZ (Tosoh, Японія), порошки Al₂O₃ (хімічні речовини Taimei, Токіо, Японія), Pt-7851, Pt-7850 (китайсько-платинові метали, Гуян, Китай) та самосинтетичні LSCM порошки виготовляли в шар електролітів, ізоляційний шар, Pt-лідери, Pt-електроди та нові електроди відповідно. Для утворення використовували вугільний (Cancarb, Medicine Hat, AB, Canada) порошок дифузійний отвір і дифузійна камера. По-перше, стрічка 8YSZ була виготовлена в домашніх умовах методом лиття стрічки, про процес деталізації повідомлялося в попередньому документі [9] та доповнено. У цьому документі лезо висота 600 мкм, після висихання товщина зеленої стрічки становила близько 200 мкм. По-друге, LSCM, вуглець, і порошки друкар-

ських фарб Al_2O_3 готували змішуванням порошку відповідно з α -терпінеолом. По-третє, клітини 8YSZ з симетричною бутербродною структурою були сформовані друкованими Pt-7850 або LSCM чорнила, як електроди на поверхні зеленої стрічки 8YSZ відповідно. По-четверте, датчики показані в Малюнок 1а. Створення фабрики, виконавши наступні кроки:

1. Чорнило Al_2O_3 було надруковано на екрані праворуч на зеленій стрічці 8YSZ як шар образи/
2. Чорнила з електродами (LSCM або Pt-7850) були надруковані на вершині екрана та кнопкою зеленого кольору права сторона стрічки як електрод/
3. Pt-7851 був надрукований як Pt-лідер та з'єднувальні колодки, як показано на малюнку 1с.
4. На кнопці їх було надруковано вуглецеву фарбу, яка під час спікання вигорить. Вийде невеликий отвір, який буде використовуватися як дифузійний бар'єр. При цьому палата виготовляється навколо внутрішнього електрода.
5. Шість шарів стрічки 8YSZ були ламіновані на дні в якості підкладки, щоб отримати достатню кількість механічних міцність. Кінцевий перетин датчика показано на малюнку 1b.
6. Клітини та датчики були ізотактически пресованими при температурі 80°C та 60 Мпа у воді, а потім спікання при 1400°C протягом



4 год.

рис. 1.3.7.1 Принципова схема граничного датчика кисневого струму

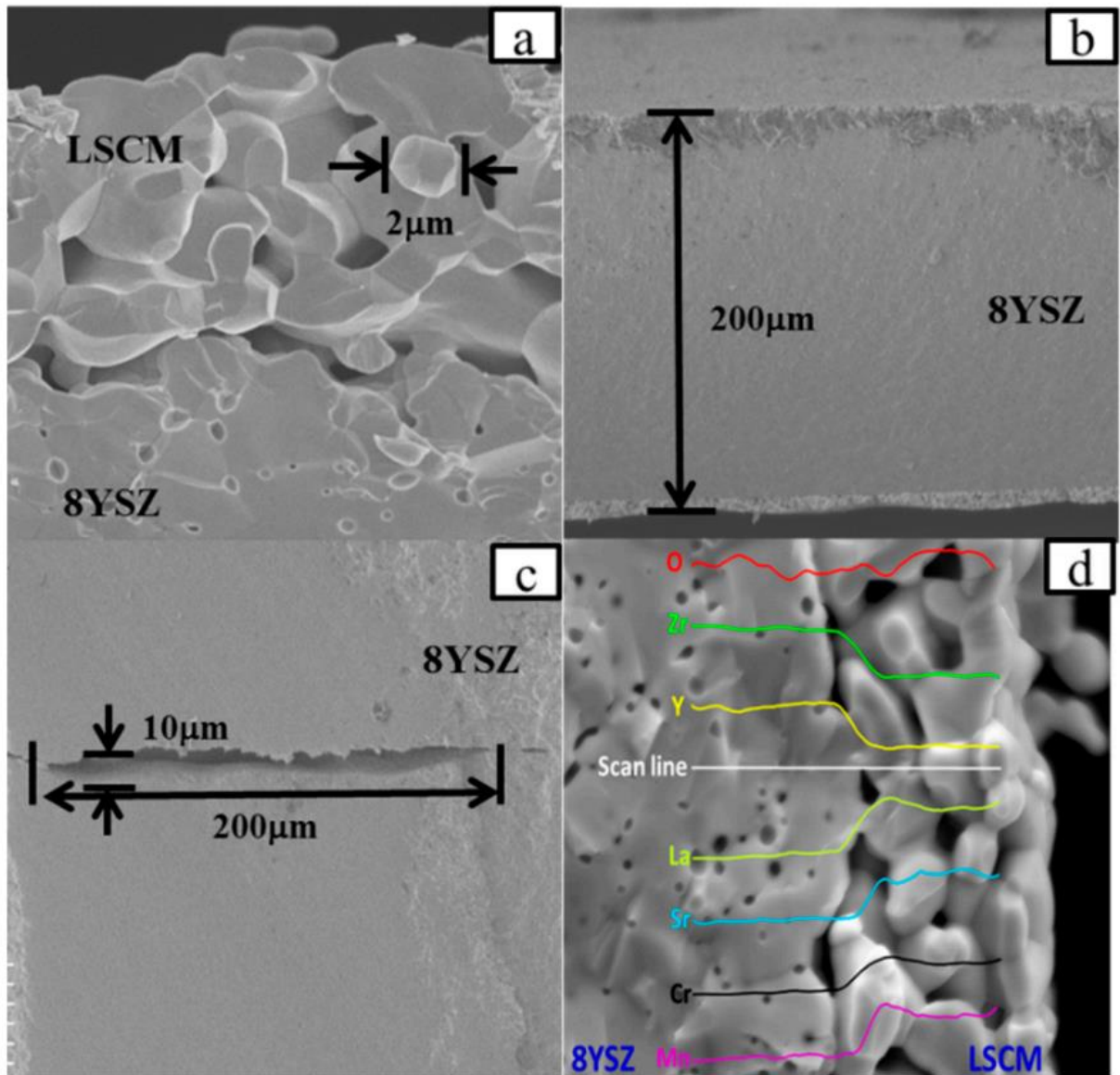


рис. 1.3.7.2 Скануючі зображення електронної мікроскопії (SEM) (a) порошку LSCM, прожареного при 1100 ° C; (b) мікроструктура електрода LSCM після суміші 1400 °C з 8YSZ; (c) дифузійний бар'єр датчика; (d) зображення спектроскопії розсіювання енергії (ЕЦП) в режимі лінійного сканування.

Практичність пристосування LSCM до датчика обмеження струму кисню систематично вивчали. LSCM, синтезований золь-гелевим способом, демонструє високу термостабільність і навіть зберігається його кристалічна фаза перовскіту при 1400 ° C. За допомогою методу трафаретного друку, обмеження на основі цирконію виготовлені датчики кисню струму, що складаються з електрода LSCM або Pt. За допомогою вимірювання спектри імпедансу, досліджено електрокаталітичну активність до кисню для LSCM та Pt електрода і порівнювали. Потім реакція поведінки датчика за допомогою LSCM або Pt електрода на кисень в вивчається діапазон 2–25%. Підсумовуючи, LSCM демонструє аналогічну реакційну здатність кисню з такою Pt. Крім того, підтверджено ідентичне зондування поведінки датчика, що складається

з LSCM або Pt електрода, і ці датчики демонструють високу стійкість до 5% CO₂ і H₂O, а також лінійну залежність для зондування кисню. Ці багатобі-
цяючі результати свідчать про те, що LSCM можна використовувати в обме-
женні кисневий датчик для заміни часто використовуваного електрода Pt.

Розділ 2. Експериментальна частина

2.1. Сенсор іонів калію для водного розчину

2.1.1 Методика експерименту з електродами із берлінського лазуру

Як струмопровідну основу індикаторних електродів використовували маловуглецеву сталь як найбільш дешевий матеріал з достатньою електропровідністю (рис. 2.1.1.1).

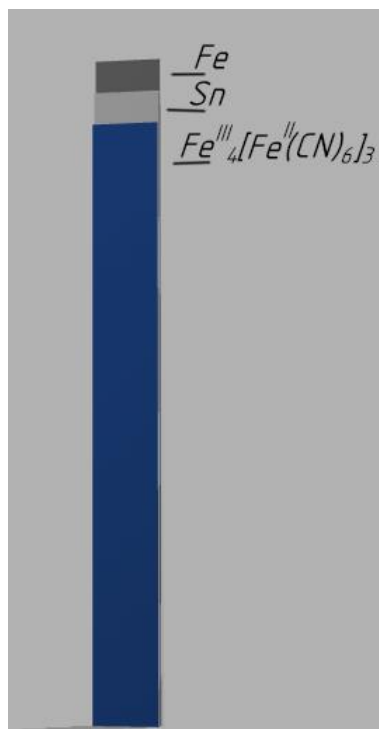


рис. 2.1.1.1 структура індикаторного електрода

За для унеможливлення протікання побічних процесів сталь була вкрита шаром гальванічного олова, яке потім оплавляли (рис. 2.1.1.2). Іоночутливим шаром є берлінська лазур. Берлінський лазур наносився з електроліту наступного складу:

$K_3 [Fe (CN)_6]$	2,2 г/л
$FeCl_3$	1,08 г/л
HCl	0,12 г/л

Густина струму при нанесенні становила $i_k = 4$ мкА/дм². Як анод використовували графітову сітку. На катоді відбувалася реакція утворення берлінського лазуру у дві основні стадії [3] [23]: відновлення іонів заліза(III) до заліза (II)



та швидка обмінна реакція утворення комплексної солі, яка фіксує відновлення іонів заліза на стадії передачі першого електрона

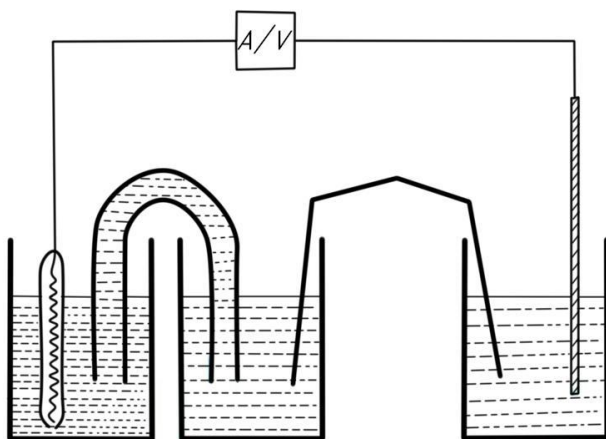


Загалом, синій пігмент «берлінська лазур» є сумішшю гексаціаноферратів (II) складом від $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ до $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.

Таким чином було виготовлено серію однотипних електродів (рис. 2.1.1.2), подальше випробовування яких проводили в установці з рис. 2.1.1.3.



рис. 2.1.1.2. Електроди після олов'янування



(а)



(б)

рис. 2.1.1.3. Схема дослідної установки (а) та 3d модель обладнання для дослідження (б): 1 – індикаторний електрод; 2 – допоміжний (порівняльний) хлор-срібний електрод ; 3 - стаканчик з дослідним розчином; 4 – проміжний стаканчик; 5 – іонний місток з фільтрувального паперу; 6 – іонний місток; 7 – струмовідводи; 8 – мультиметр.

Лазур після отримання та використання може мати наступне забарвлення, показане на рис. 2.1.1.4.

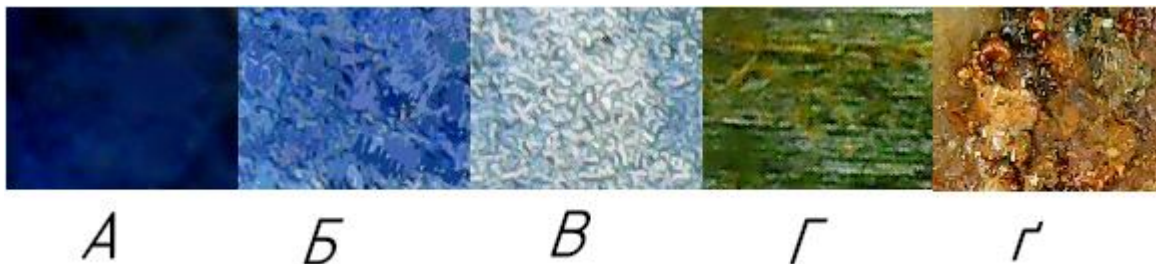


рис. 2.1.1.4. Приклади забарвлення електродів (пояснення у тексті).

На рис. 2.1.1.4(А) зображене фото свіжевикотовленого покриття $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$, в якому $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ мають співвідношення 3:4. На (Б) – вигляд покриття, у якому лазур частково перейшов у стан $\text{Fe}^{\text{II}}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$ чи $\text{Fe}^{\text{II}}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$. Внаслідок цього лазур має біле забарвлення через відсутність вкраплень ферацианіду калію. Таке покриття не піддається повному відновленню. На виді (В) переважає $\text{Fe}^{\text{II}}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$ чи $\text{Fe}^{\text{II}}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ з суттєвим

вкрапленням олова внаслідок дефекту його оплавлення. На виді Г - переважає Fe^{3+} , гідроксиди і солі якого утворилися переважно у місцях з низьким вмістом фероціанідів (як у верхній частині електроду), або в місцях, де у зв'язку з формою електрода в ході зберігання відбулось відшарування берлінською лазуру, що призвело до окиснення залісної основи й накопичення Fe^{3+} . На виді Г видно іржу, що утворилась в незахищених місцях у ході обробки і зберігання електродів.

У додатку В приклади зразків через 9-ть місяців після закінчення їх тестування

2.1.2 Результати дослідження електродів з берлінським лазуром та їх обговорення

При появі іонів калію на робочому електроді перебігає потенціалвизначаюча реакція [3] [23]



Внаслідок цієї реакції утворюється сіль Еверіта білого кольору, яка пізніше поступово окислюється киснем повітря, регенеруючи берлінський лазур



На допоміжному хлорсрібному електроді при генеруванні сигналу перебігає реакція окиснення срібла до його хлориду



Тобто, сумарна реакція електрохімічної комірки на появу хлориду калію у розчині складає рівняння



Тобто, з точки зору теорії, при врахуванні реакції 2.1.1.3 необоротно втрачається тільки срібло допоміжного електрода. Проте практика показала складність процесів на робочому електроді, які призводять до поступової деградації його чутливого покриття.

Стабільних і відтворюваних результатів зміни без струмового потенціалу через брак часу і напрацьованих електродних матеріалів одержати не вдалося. Проте основні результати дослідження роботи електродів в амперометричному режимі є обнадійливими. Так, на рис. 2.1.2.1 наведено перехідні характеристики електрода з берлінським лазуром, який послідовно переносили з дистильованої води в розчин хлориду калію, а потім через кілька сотень секунд повертали знову в дистильовану воду після попереднього промивання струменем дистильованої води. На рис. 2.1.2.1 видалено лише ділянки кривої, які відповідають стрибкам струму при розриві електричного ланцюга внаслідок переносу електрода з розчину в розчин.

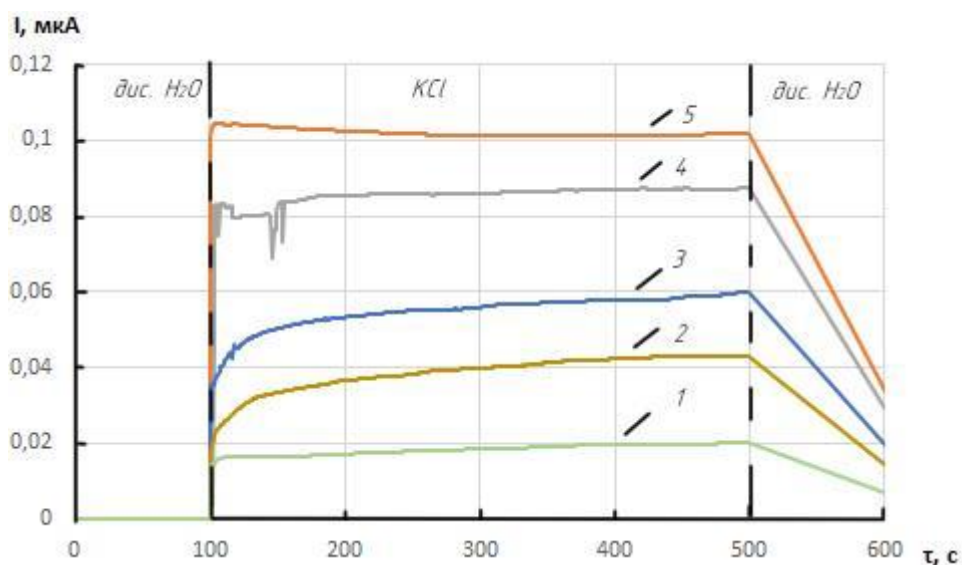


Рис. 2.1.2.1. Перехідні характеристики робочого електрода з берлінського лазуру на появу іонів калію при потенціалі хлор срібного електрода порівняння

Як видно з рис. 2.1.2.1, поява калію викликає миттєве зростання струму на значну величину з поступовою його подальшою стабілізацією. Перехідний час не розраховували за експериментальними даними, оскільки у всіх одержаних результатах як з даного рисунку, так і з інших дослідів виявити якусь логічно обумовлену тенденцію не вдалося. Вірогідна причина полягає у нерівномірному зносу й руйнуванні чутливого шару лазуру. Проте, наведена залежність сили струмового сигналу від концентрації калію є досить обнадійливою. Лише тривалість перехідного процесу зниження сигналу при зникненні калію з розчину є надто затягнутою, проте не настільки, щоб дану електрохімічну систему не можна було використовувати для створення відповідних сенсорів.

Чітка лінійна залежність струмового сигналу від концентрації калію (до 50...100 г/л KCl), побудована за даними рис. 2.1.2.1 на рис. 2.1.2.2, дозволяє впевнено стверджувати, що створення працездатного сенсора на даний вид іонів з застосуванням чутливого шару з берлінського лазуру є цілком можливим. Кофіцієнт перетворення для даної ділянки перерахован у мкА·см/мкмоль і дорівнює 5,6 мкА·см/дцмоль. Поступове зниження коефіцієнту перетворення при більш високих концентраціях пояснюється надто швидкою деградацією активного шару. Надалі необхідно буде або обмежити діапазон вимірювання, або вдосконалити структуру електрода для покращення масообмінних процесів, що вимагає додаткового тривалого дослідження й розробок.

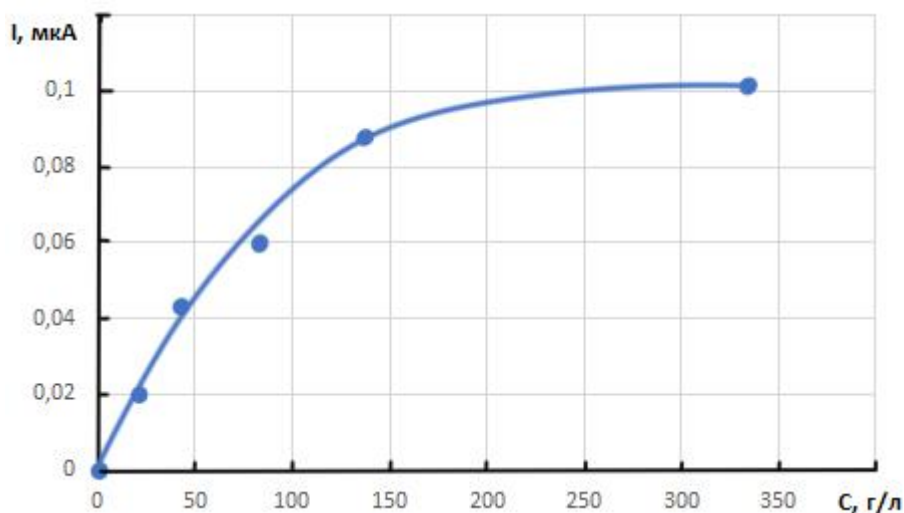


Рис. 2.1.2.2. Номінальна статична характеристика робочого електрода з берлінського лазу на іони калію при потенціалі хлор срібного електрода

Результати ресурсних випробувань показали, що електроди без використання зберігаються дуже добре. Але при тривалій експлуатації, особливо при високих концентраціях калію, відбувається перехід берлінського лазуру в сіль Еверіта у такій кількості, що повільна реакція окиснення останньої киснем повітря не встигає поновити чутливе покриття. Більш розчинна сіль Еверіта поступово вимивається з робочого електрода, що веде до його деградації.

Таким чином, було розроблено сенсор на іони калію, який непогано функціонує при визначенні концентрації цих іонів. Проте ресурсні характеристики робочого електрода сенсора є недостатніми. Тому, в даному напрямі необхідні додаткові дослідження й розробки.

2.2. Сенсор кисню для водного середовища

2.2.1. Методика виготовлення сенсора кисню та експериментів з ним

Модель сенсора кисню наведена на рис. 2.2.1.1. Сенсор являє собою двоелектродну електрохімічну комірку зі срібним робочим електродом (1), який виготовляли з посрібленого мідного дроту з метою здешевлення, та свинцевим допоміжним електродом (2), який відігравав роль анода й виготовлявся у вигляді продовгуватого циліндра. Електроди розділяли навитим на анод шаром пористого гідрофільного сепаратора (3). Від досліджуваного середовища електрохімічна комірка сенсора могла відділятися полімерною мембраною з поліетилену товщиною від 10 до 50 мкм. Струмopідводи до електродів (5) виготовляли з посрібленого дроту й кріпили наплавленими полімерними заглушками (6).

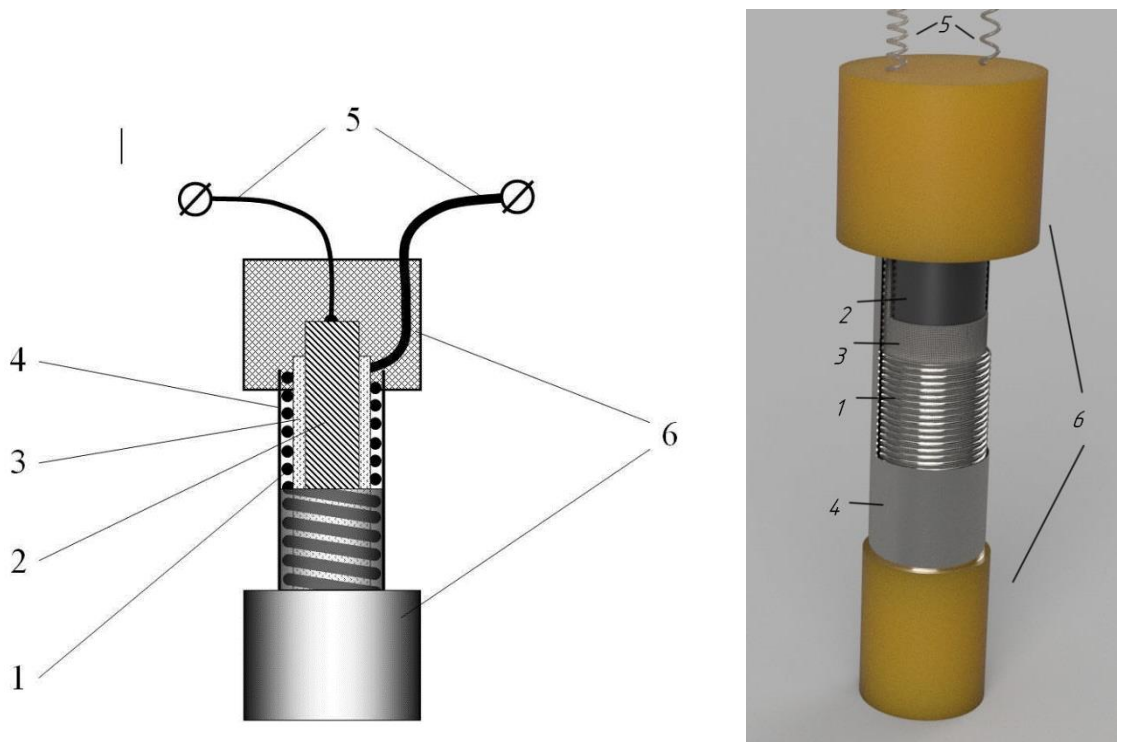


рис. 2.2.1.1. Схема срібно-свинцевого сенсора кисню: 1 – срібний робочий електрод (катод), 2- свинцевий допоміжний електрод (анод), 3 – сепаратор, 4 – полімерна мембрана, 5 – струмовідводи, 6 – полімерні заглушки.

Порядок виготовлення сенсора кисню ілюструють рис. 2.2.1.2-2.2.1.3. Свинцевий циліндр розкатували зі свинцевої заготовки й закріплювали в ньому струмопідвод простим затискуванням дроту у розрізі на торці циліндра. Далі анод обмотували шаром гідрофільного сепаратора, який закріплювали, намотуючи на нього робочий електрод з посрібленого мідного дроту. На торцях сенсора дротинки фіксували наплавлення поліетиленових заглушок і наступною операцією навивали і фіксували (або не робили цього) полімерну мембрану. Після виготовлення сенсори постійно тримали у кип'яченій водогінній воді за кімнатної температури.



(a)

(б)

рис. 2.2.1.2. Циліндричний свинцевий анод (a) і намотка сепаратора (б)



(a)

(б)

рис. 2.2.1.3. Намотка і фіксація робочого електрода (a) і мембрани (б)

Досліди проводили переважно в установці, зображеній на рис. 2.2.1.4.

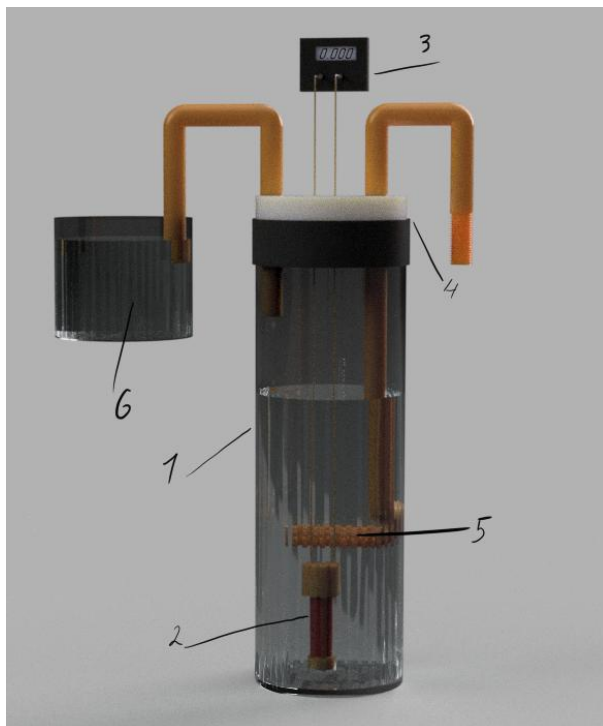


Рис. 2.2.1.4. Дослідна установка: 1 – корпус; 2 – сенсор кисню; 3 - мультиметр; 4 – кришка; 5 – барботер; 6 – гідрозатвор.

В скляному корпусі (1) розміщували 0.5 л дослідного розчину, в який занурено сенсор кисню (2), приєднаний до мультиметра (3) з можливістю реєстрації зміни струмового сигналу або напруги у часі. Корпус закритий кришкою (4), через яку в середину заведено барботер (5) для подачі повітря або аргону і газовивідна трубка, що йде на гідрозатвор (6).

2.2.2. Результати експериментів з сенсорами кисню та їх обговорення

Проблема оцінки коректності функціонування сенсора кисню у різних розчинах ускладнюється зміною розчинності кисню в залежності від активності води й температури при тому, що істотно впливає також природа розчиненого електроліту та його концентрація. При цьому, на величину струмового сигналу сенсора має впливати також електропровідність розчину електроліту через омичні втрати у сепараторі між електродами. Тому працездатність системи спершу визначали за зміною без струмового потенціалу, яку

реєстрували при зміні концентрації розчиненого електроліту. Для цього в корпус дослідної установки з рис. 2.2.1.4 заливали заздалегідь підготовані й протягом доби відстояні розчини хлориду натрію й реєстрували зміну напруги розімкненого кола на електрохімічній комірці сенсора. При встановленні постійної напруги розчин зливали й швидко заливали новий з більшою концентрацією електроліту. Як видно з рис. 2.2.2.1, кожне збільшення концентрації хлориду натрію викликає суттєве зниження різниці потенціалів між електродами, яке при концентрації 300 г/л (приблизно 2/3 межі розчинності) не переважає кількох десятків мілівольт. Зважаючи практичну незалежність результатів вимірювання від зміни електропровідності середовища, можна стверджувати, що коректна робота сенсора з точки зору його термодинаміки доведена.

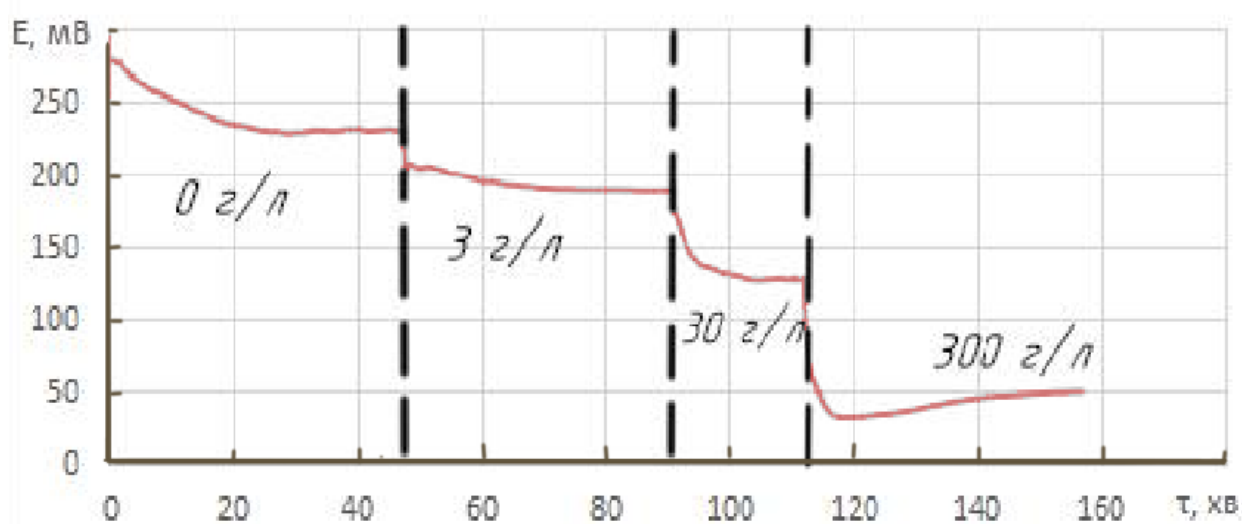
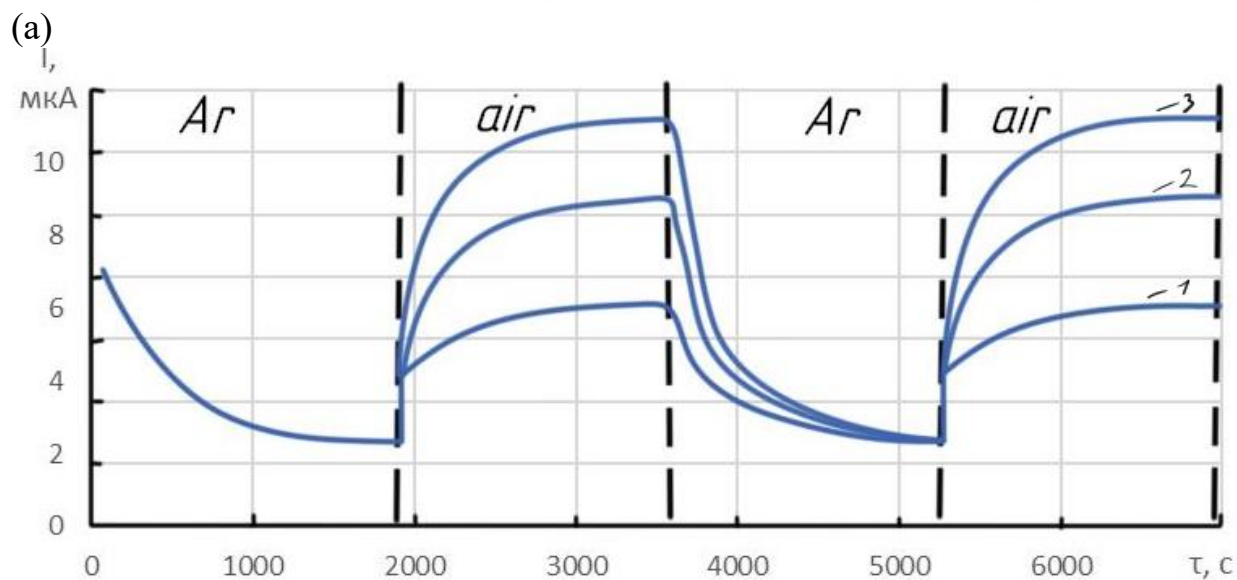
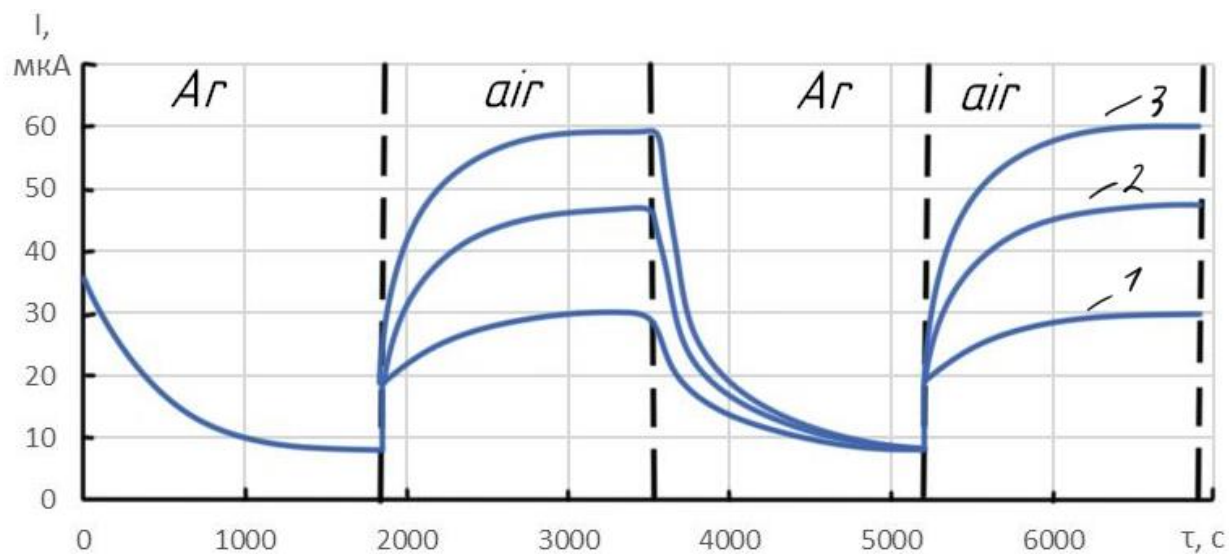


Рис. 2.2.2.1. Вплив зміни концентрації електроліту на сигнал сенсора внаслідок висолювання кисню з розчину

Перехідні характеристики сенсорів в амперметричному режимі досліджували у залежності від довжини намотаного робочого електрода. Як видно з рис. 2.2.2.2, зі збільшенням довжини, а відповідно й ефективної площі робочого електрода, спостерігається збільшення вихідного струмового сигналу при практично незначній зміні тривалості перехідного процесу. Все це вказує на як мінімум змішаний дифузійно-електрохімічний контроль над швидкістю

реакції відновлення кисню, що вичерпно ілюструє практично лінійна залежність стабілізованого сигналу від довжини робочого електрода на рис. 2.2.2.3.



(б)

Рис. 2.2.2.2. Перехідні характеристики сенсорів з мембраною у відстояній водогінній воді в залежності від довжини намотаного робочого електрода, мм: 1 – 220; 2 – 440; 3 – 660.

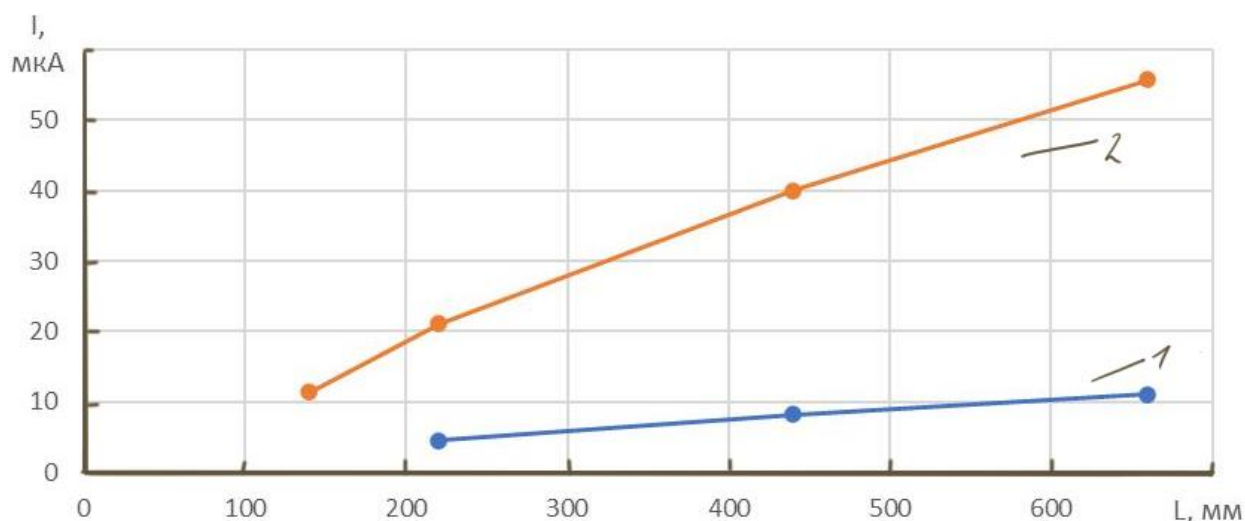


Рис. 2.2.2.3. Залежність струмового сигналу сенсора з мембраною (1) та без мембрани (2) у водогінній воді від довжини намотаного робочого електрода

Користуючись можливістю проводити досліди у двох приміщеннях з різною температурою повітря й застосовуючи титановий трубчатий холодильник для охолодження дослідного розчину водогінною водою вдалося провести температурні дослідження без застосування спеціального термостата при температурі 21 °С і 16 °С (рис. 2.2.2.4). За даними рис. 2.2.2.4, зареєстровано зниження стаціонарного сигналу від 8,2 мкА до 6,0 мкА. В обох дослідях використовували водогінну відстояну воду, яку заливали в герметично закриту установку з рис. 2.2.1.4, заповнену водою, витриману протягом доби при 21 °С й герметично закупореній перед переносом в інші температурні умови. Тому концентрація кисню в розчині в обох дослідях однакова й приблизно відповідає 9 мг/дм³ згідно довідкових даних [O₂]. Одержані результати, таким чином, відповідають зниженню струму відновлення кисню приблизно на 5 % сигналу на 1 °С, що є характерною ознакою уповільненої дифузії відновлюваної речовини у рідкому середовищі або у поліетиленовій мембрані й підтверджує функціонування сенсора в амперметричному режимі.

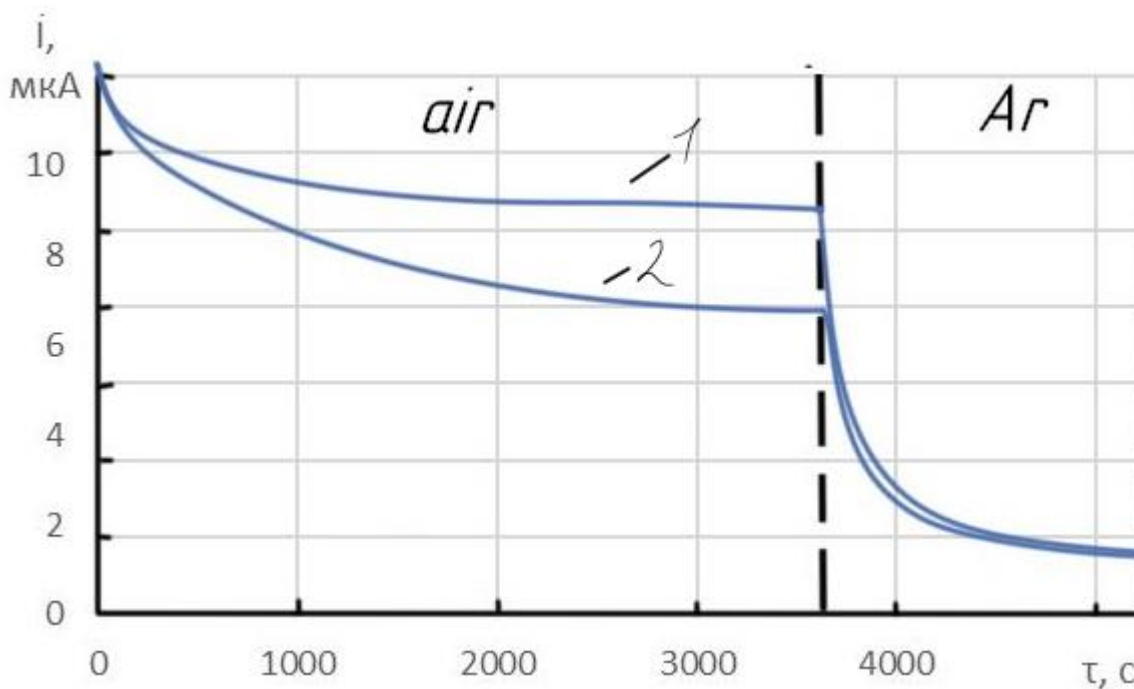


Рис. 2.2.2.4. Вплив температури на перехідну характеристику сенсора кисню з мембраною при довжині робочого електрода 440 мм у водогінній воді, °С:
1 – 21; 2 – 16.

Дослідили вплив рН на роботу сенсора кисню. Результати цих досліджень ускладнювалися значною різницею в осмотичних коефіцієнтах застосованих електролітів, що впливало на концентрацію розчиненого кисню. Для нівелювання різниці в розчинності кисню застосовували низькі концентрації електролітів:

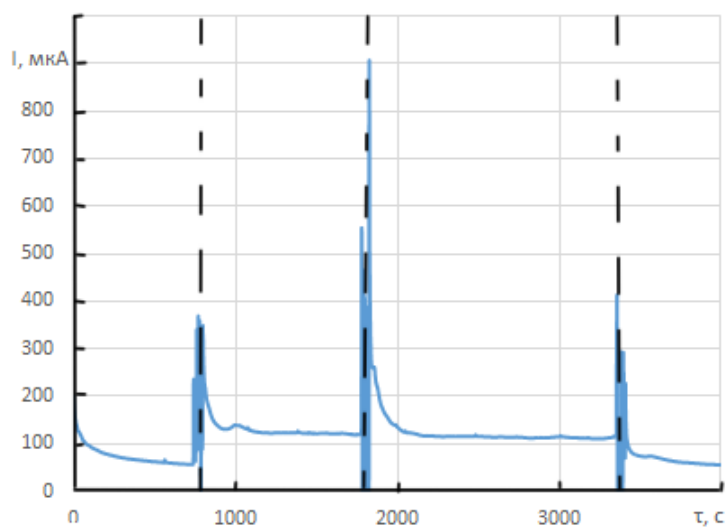
3 г/л	NaCl
3.72 г/л	NaHCO ₃
3.06 г/л	НАс

Розчини готували на відстояній водогінній воді й після приготування зберігали на повітрі протягом доби для врівноваження за вмістом кисню.

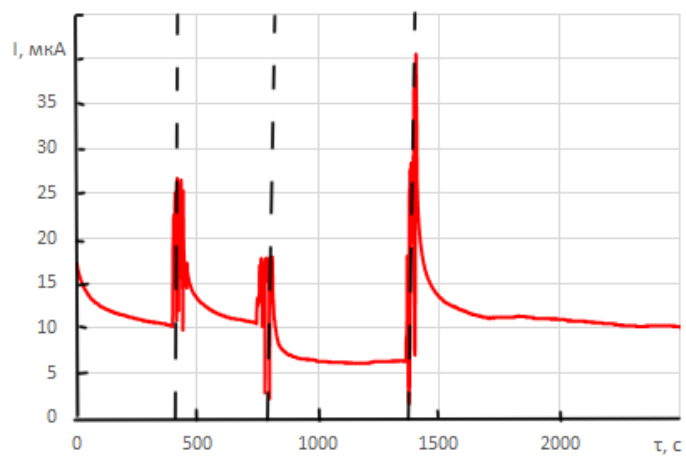
Витриманий у водогінній воді сенсор кисню підсушували фільтрувальним папером і занурювали у розчин хлориду натрію в дослідній установці з рис. 2.2.1.4. Реєстрували зниження сигналу у часі до його стабілізації, швидко зливали розчин, промивали сенсор водою, просушували як і раніше та заливали наступний – розчин бікарбонату натрію. Аналогічно переходили до

розчину оцтової кислоти та відстояної водогінної води. Результиуючі перехідні характеристики наведені на рис. 2.2.2.5 для сенсора без мембрани (а) та з мембранами близько 50 мкм (б) і 100 мкм (в). Як видно з рис. 2.2.2.5, збільшення дифузійного опору сенсора очевидно веде до загально зниження сигналів. При найтовщій мембрані (в) очевидно нівелюється власне вплив рН дослідного розчину й можна розрізнити лише вплив дещо вищого вмісту кисню у водогінній воді й розчині хлориду натрію. При мембрані у 50 мкм (б) найнижчий сигнал досягається у розчині НАс, вірогідно внаслідок найбільшого осмотичного коефіцієнту й відповідно нижчого вмісту кисню. А у випадку без мембрани (а) більш суттєвий вплив має вища електропровідність розчинів кислоти й бікарбонату натрію.

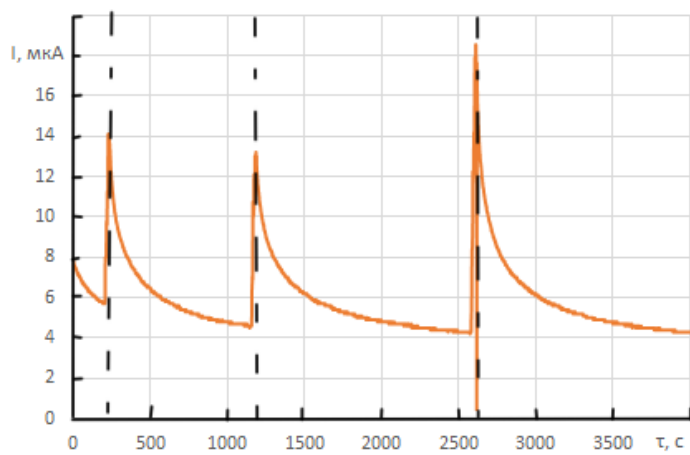
На рис. 2.2.2.6 показана перехідна характеристика сенсора з мембраною 10 мкм при зміні концентрації кисню послідовною зміною барботажу повітря й аргону. Результати аналогічні попереднім дослідом, але виявляється більший вплив електропровідності розчину, ніж у випадку товстих мембран. А також більша тривалість перехідного процесу в розчині НАс, вірогідно, внаслідок більш кінетично вигідних умов відновлення кисню в лужному середовищі та відмінності дифузії іонів електроліту через мембрану.



(а)



(б)



(в)

Рис. 2.2.2.5. Перехідна характеристика сенсора без мембрани (а) та з мембраною 50 мкм (б) і 100 мкм (в) при зміні природи розчину: 1 – 3 г/л NaCl; 2 – 3.72 г/л NaHCO₃; 3 – 3.06 г/л HAc; 4 – водогінна вода.

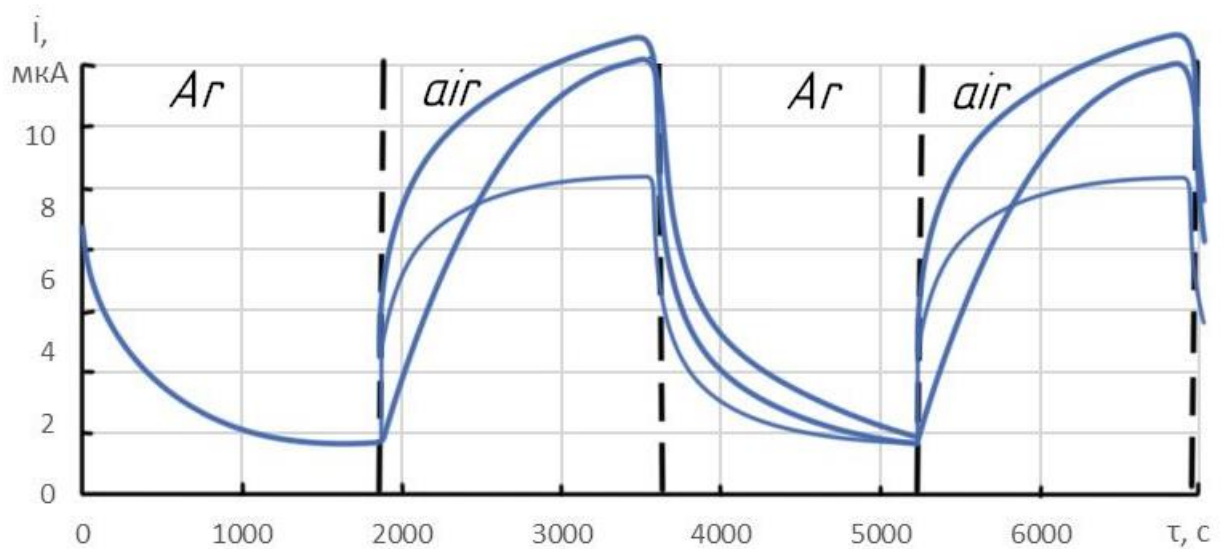


Рис. 2.2.2.6. Вплив подачі повітря й аргону на перехідну характеристику сенсора кисню з мембраною у розчинах: 1 – 3.72 г/л NaHCO_3 ; 2 - 3.06 г/л HAc ; 3 - 3 г/л NaCl .

Таким чином, з одержаних результатів слідує, що для нівелювання властивостей дослідного розчину (окрім вмісту у ньому кисню) на величину струмового сигналу й перехідну характеристику необхідно ставити поліетиленову мембрану між електрохімічною коміркою і аналізованим середовищем товщиною в кілька десятків мікрон. Тоді коефіцієнт перетворення сенсора кисню K , ($\text{мкА} \cdot \text{дм}^3/\text{мг}$) з фоновим струмом I_ϕ у лінійному рівнянні

$$I = K \times C + I_\phi, \quad (2.2.2.1)$$

можна розрахувати знаючи вміст кисню у воді при 21 °C (приблизно 9 $\text{мг}/\text{дм}^3$ за довідковими даними). Відповідно калібрувальна характеристика сенсора кисню в залежності від довжини робочого електрода, необхідна для підбору чутливості сенсора для певних умов, матиме вигляд, поданий на рис. 2.2.2.7.

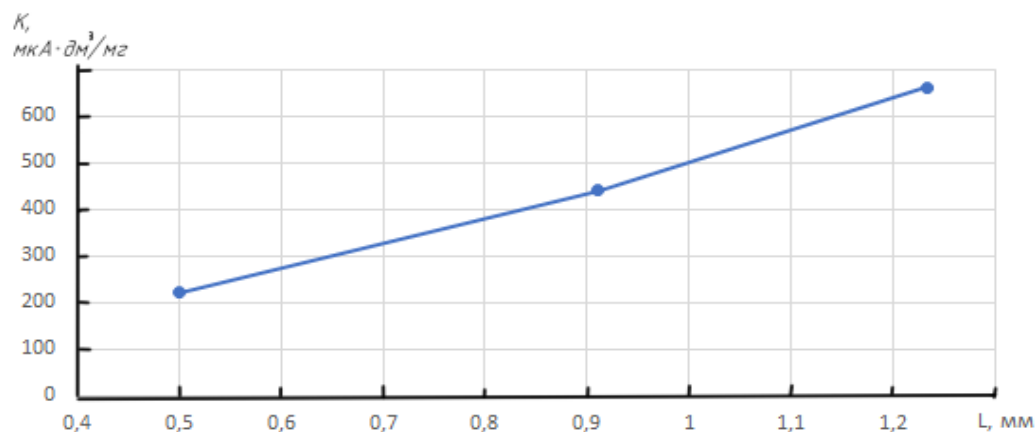


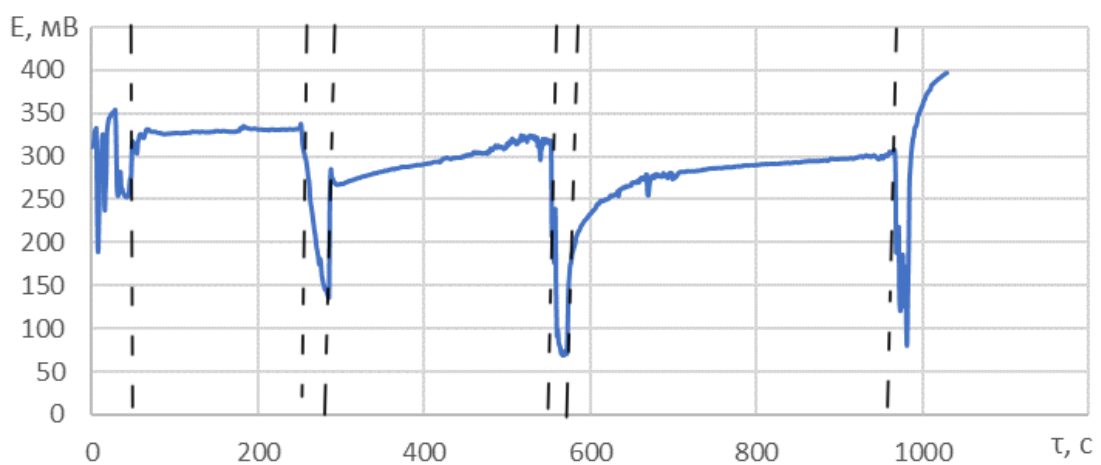
Рис. 2.2.2.7. Калібрувальна характеристика сенсора кисню з мембраною для водогінної води для підбору довжини робочого електрода

Отже, результатом проведеної роботи є розроблений сенсор кисню здатний проводити вимірювання кисню в середовищах різного складу. Його випробовування були також проведені у природних водоймах (рис. 2.2.2.8), проте значні регулярні коливання струмового сигналу (рис. 2.2.2.9) наводять на думку про потребу регулювання чутливості й розробці методики застосування.

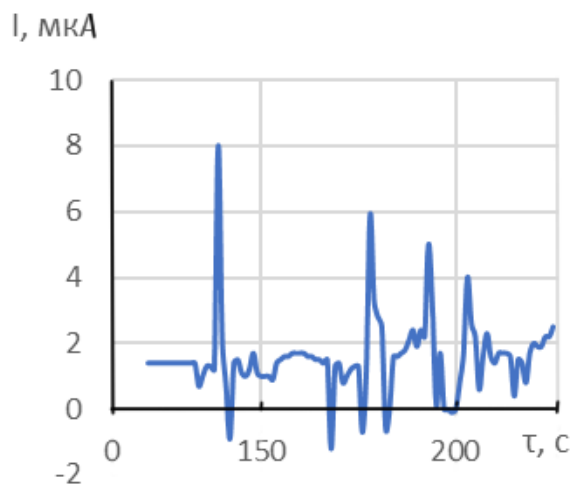


Рис. 2.2.2.8. Випробовування сенсора кисню з мембраною у затоці Наталка

Вірогідна причина регулярних коливань сигналу на рис. 2.2.2.9 – вплив товщини дифузійного шару в аналізованому водному середовищі за межами сенсора. На цей висновок наштовхнуло спостереження, що період цих коливань завжди співпадав з періодом прибою на березі природної водойми. З рис. 2.2.2.9 також видно, що амперметричний режим внаслідок суттєво більшої швидкодії більш чутливий до періодичних рухів води, порівняно з потенціометричним режимом.



(a)



(б)

Рис. 2.2.2.9. Перехідна характеристика сенсора кисню з мембраною в природній водоймі в потенціометричному (а) та амперметричному режимі вимірювання (б)

Спираючись на результати досліджень в газовій фазі, проведені на кафедрі ТЕХВ [ЭХ], можна передбачити, що зниження коефіцієнту K у рівнянні 2.2.2.1 дозволить зменшити вплив руху аналізованого водного середовища на результати вимірювання. Можливо, подібного результату можна досягти опускаючи сенсор подалі від берегової лінії на більшу глибину. Загалом, сенсор та методика його застосування потребують доопрацювання перед застосуванням у природних водоймах.

ВИСНОВКИ

1. Розроблено амперметричні сенсори компонентів водного середовища, які є одними з найбільш важливих для його біогенної й корозійної активності – іонів калію й молекулярного кисню.
2. Сенсор іонів калію має робочий електрод з берлінського лазуру й допоміжний, наприклад, хлорсрібний електрод. Реакція на робочому електроді ініціюється абсорбцією іонів калію з відновленням берлінського лазуру до білої солі Еверіта. Іони калію вбудовуються в кристалічну ґратку активного покриття. Допоміжний електрод підтримує електричний і матеріальний баланс електрохімічної комірки. Часткове поновлення шару берлінського лазуру відбувається в період релаксації за рахунок окиснення киснем повітря.
3. Відпрацьовано методику електрохімічного нанесення берлінського лазуру шляхом фіксації першої стадії катодного відновлення іонів заліза(III) до заліза (II) внаслідок миттєвої обмінної реакції з іонами червоної кров'яної солі. Можливі шляхи вдосконалення даного процесу полягають у підборі умов сорбції іонів заліза й гексацианоферату в подвійний електричний шар при врахуванні ф-шкали Антропова.
4. Розроблено сенсор кисню як аналог елемента Кларка, який є дешевшим внаслідок використання робочого електрода з посрібленого мідного дроту. Допоміжним електродом є свинцевий циліндр, відділений від робочого електрода гідрофільним сепаратором. Електроліт сенсора є змінного складу внаслідок масообмінних процесів з оточуючим середовищем через напівпроникну поліетиленову мембрану. Сенсор відрізняється простотою конструкції й технологічністю виготовлення й має зберігатися у водогінній воді.
5. Показано, що при правильному підборі довжини навитого поверх сепаратора робочого електрода з посрібленого мідного дроту та проникності (товщини) поліетиленової мембрани сигнал сенсора мало залежить від природи й електропровідності аналізованого розчину й визначається передусім концентрацією розчиненого у воді кисню.

Розділ 3. Автоматичний контроль і керування виробництвом зі збору кисневих свинцево-срібних сенсорів для штучних та природних водойм

В будь якому виробництві автоматизація дозволяє збільшити продуктивність, зменшити брак та знизити шкоду для людей, та природи в цілому. В даному дипломному проекті автоматизація дозволяє:

- 1) суттєво знизити час виготовлення сенсорів на кисень
- 2) забезпечити стабільно високу якість продукту
- 3) знизити перевитрати дорогоцінного металу
- 4) знизити час контакту працівників з токсичними матеріалами

3.1. Аналіз технологічного процесу з виготовлення киснево-срібних сенсорів для штучних та природних водойм

Виходячи із технологічного процесу зборки сенсорів на кисень необхідно передбачити наступні елементи автоматизації:

- контроль, сигналізація та регулювання тиску на поверхню стола гільйотини,
- контроль та сигналізацію надходження заготовок на монтажний стіл,
- положення механічних маніпуляторів,
- контроль та сигналізацію тестування продукції.

Параметри контролю та регулювання виробництва наведено у табл.3.1.

Таблиця 3.1 – Параметри регулювання та контролю процесу попереднього гальванічного міднення

№ п/п	Назва стадії процесу, місце заміру параметру	Назва параметру, що контролюється чи регулюється	Норми технологічного режиму та допустимі відхилення	Вимоги до рівня автоматизації (контроль, регулювання, сигналізація)
1	Нарізка сировини, фіксація впливу проводиться на підложці гільйотини	Тиск	20 кПа	Контроль, сигналізація, регулювання
2	Стіл збірки, фіксація зміни магнітного поля	Наявність	10 V	Контроль, сигналізація
3	Механічні руки, фіксація поточного положення приладу для подальшої корекції їх рухів	Положення	x, y, z 0,1см	Контроль, регулювання
4	Текстуальний акваріум, перевірка продукту	Струм та потенціал	I (12 мкА), E (400 мВ)	Контроль, сигналізація

3.2. Опис розробленої схеми автоматизації процесу вироблення свинцево-срібних сенсорів для природних та штучних водойм

Гільйотина активно використовується для підготовки майже всієї сировини, для її запуску використовується пускач SB1, зелена лампа HL1 свідчить про можливість запустити; SB2 використовується для повернення гільйотини в початкове положення, червона лампа HL2 свідчить про необхідність перезарядки гільйотини. MP1 – магнітний двигун гільйотини, можна заблокувати за допомогою резервного блокатора SA1.

П'єзоелектричний датчик тиску (1-1), використовується для автоматичного повернення гільйотини в стартову позицію та підвищення рівня безпеки шляхом блокування гільйотини сервером, жовта лампа HL3 попереджує про сторонній предмет та поточне блокування гільйотини.

Індуктивний датчик (2-1) використовується для передавання інформації про наявність заготовки на монтажному столі сервера.

Оптичний енкодер (2-2 та 2-3) використовуються для уточнення поточного положення рук маніпуляторів.

МП2 та МР3 магнітні двигуни маніпуляторів, що керуються сервером та за потреби можуть блокуватись за допомогою SA2 та SA3.

Універсальний аналізатор (3-1) сили струму та потенціалу продукту використовується для перевірки продукції в тестовому акваріумі. Жовта лампа HL5 сигналізує про процес перевірки, зелена HL4 про кінець перевірки та те, що продукція відповідає затвердженим вимогам, червона HL6 про кінець перевірки та не відповідність продукції стандартам через виробничий брак та збій лінії.

3.3. Висновки, щодо поставлених задач автоматизації

Розроблена схема автоматизації визначає функціональну структуру цеху, визначає положення пунктів контролю, вузлів керування і регулювання технологічного процесу, вказує можливі шляхи подальшої автоматизації в разі збільшення цеху чи появи нових технологій, що дозволять виключити людей з цеху повністю. [18]

4. Міні виробництво сенсорів для виміру вмісту кисню у воді

Метою старту є оцінка доцільності промислового виробництва сенсорів на кисень у водному середовищі, а також апробація мінімального виробництва.

4.1. Загальна характеристика розробки

Об'єкт дослідження: електрохімічний сенсор на кисень, для водних середовищ.

КВЕД: 26.51 Виробництво інструментів і обладнання для вимірювання, дослідження та навігації; 28.99 Виробництво інших машин і устаткування спеціального призначення, н.в.і.у.

Суб'єкт замовлення: лабораторія КПП ім. Ігоря Сікорського.

Місце розробки у інноваційному ланцюжку цінності: етап впровадження.

Плановий обсяг випуску продукції: Згідно інформації о наявній кількості рибних ферм, для початкового етапу впровадження на ринок вистачить 1600 одиниць продукції. Продуктивність одного компактного цеху 1 сенсор за 32 хв, що становить 45 080 сенсорів за рік при 6-ти годинному робочому дні. Необхідне обладнання універсальне, що дозволить здавати його в оренду іншому виробництву на час, доки не буде потреби збільшити виробництво.

Продукт, технологія, джерела сировини: сировиною служать вітчизняні виробники: «Prom Pack» - поліетилен для сепараторів, «Кохівка» - папір для мембран, «Гапбуд-сервіс» - полімерний ізолятор, нажалі діючих виробників срібна нема, тільки переробки, одна його можна купити в банках та свинець через Мет тред з Польщі. Тому основним завданням бізнес-ідеї є налагодження виробництва та розробка ліній збуту.

Персонал: технолог – 1-на особа, обслуговуючий персонал – 1-на особа.

Споживач: 03.11, 03.12, 03.21, 03.22, 03.11, 10.11, 10.20, 10.41, 10.85, 10.89, 36.00, 37.00, 38.12, 38.21, 38.32, 27.22, 39.00, 43.22, 50.10, 50.30, 55.30, 80.10, 80.20, 80.30, 86.90, 93.19, 93.29, 94.11, 94.12, 94.20, 94.91, 94.91, 94.99, 96.09.

Конкурентні переваги: до головних переваг проекту можна віднести:

- дешевизна виробництва (мінімальна ціна 670грн, поточна ціна, за якою можна продавати 5000грн)
- Легке масштабування, так як виробництво компактне (так площа одного цеху 28,3 м²), не потребує людей (2-людини легко можуть обслуговувати, що найменше 15-ть таких цехів з виробництву сенсорів), та

легко змінює свою дислокацію так як цех розташовано в корабельному контейнері.

- Легко збільшити продуктивність цеху (на поточний момент розраховано виробництво виключно у нічну 6-ти годинну зміну)
- **Ринкова ціна:** 5000 грн/шт. (ціна виготовлення 700 грн/шт)

Плановий рівень рентабельності при реалізації продукту:

$$P = 6 \%$$

Тому гранична собівартість становитиме: $P = \Pi / C = (Ц - C) / C$:

$$(5\,000 \cdot 1\,600 - 1\,113\,070) / 1\,113\,070 = 6,19 \%$$

4.1.1. Розрахунок ціни інноваційної пропозиції на ринку

Цінова політика стартап-проекту являє собою загальні принципи та підходи в діяльності, яких дотримуються при встановленні цін на свої товари або послуги. Основним завданням цінової політики є управління конкурентоспроможністю товару і послуг фірми, при цьому ціна є головним фактором рентабельності і покликана стимулювати попит. З урахуванням цього необхідно враховувати як зовнішні обмеження, які визначаються купівельною спроможністю ринку і ціною товарів-конкурентів, так і внутрішні, які визначаються витратами і рентабельністю.

Проведемо розрахунки ціни інноваційної пропозиції на ринку за різними методами. Для розрахунку розміру амортизаційних відрахувань необхідно розрахувати розмір основних фондів стартапу (наведені у табл. 4.1).

Таблиця 4.1 – Вартість основних фондів стартапу

Комплектація цеху	Ціна, грн/од	Загальна кількість, од	Загальна вартість, грн
Робот маніпулятор	630 000	2	1 260 000
Електрична гільютина	93 000	1	93 000
Механічна гільютина	6 000	1	6 000
Прокатний стан	10 000	1	10 000
Апарат для тестування	5 000	1	5 000
Корабельний контейнер	100 000	1	100 000
Нематеріальні активи	15 000	1	15 000
Загальна вартість			1 489 000

Амортизація основних фондів:

- Амортизація нематеріальних активів - термін експлуатації 12 років;

$$A_{\text{нематеріальних акт.}} = OF/T_{\text{експ}} = 15\,000/12 = 1\,250 \text{ грн/рік};$$

- Амортизація обладнання - термін експлуатації 15 роки, тому:

$$A_{\text{обладнання}} = OF/T_{\text{експ}} = (1\,260\,000 + 93\,000 + 6\,000 + 10\,000 + 5\,000)/15 = 253\,400 \text{ грн/рік.}$$

- Амортизація приміщення - термін експлуатації 20 роки, тому:

$$A_{\text{приміщення}} = OF/T_{\text{експ}} = 100\,000/20 = 5\,000 \text{ грн/рік;}$$

Сумарні амортизаційні відрахування становлять:

$$A = A_{\text{обладнання}} + A_{\text{нематеріальних акт}} + A_{\text{приміщення}} = 259\,650 \text{ грн/рік.}$$

[17]

В таблиці 4.2 наведені заробітні плати працівників для розрахунку ФОП.

Таблиця 4.2 – Заробітні плати працівників

Посада	Чисельність	Зарплата одиничного працівника, грн./міс.	Зарплата одиничного працівника, грн./рік
Технолог	1	18 000	216 000
Обслуговуючий персонал	1	16 000	192 000
Всього з урахуванням чисельності			408 000
ФОП, грн./рік			530 400

Таблиця 4.3 – Вартість оборотних засобів

Обз	Загальна вартість, грн/рік
Проведення маркетингових досліджень та рекламна компанія	5 000
ФОП	530 400
Об.3	535 400

Витрати на НДР (науково-дослідну роботу) приймемо рівними 30% від собівартості виробництва, тоді:

$$НДР = 0,3 \cdot (A + Об.3) = 0,3 \cdot (259\,650 + 535\,400) = 238\,515 \text{ грн/рік}$$

Витрати на відшкодування університету вартості наукової розробки складатимуть 10 % від собівартості виробництва, тоді:

$$ВУ = 0,1 \cdot (A + Об.3) = 0,1 \cdot (259\,650 + 535\,400) = 79\,505 \text{ грн}$$

Отже, собівартість проекту складає:

$$C = A + Об.З + НДР + ВУ = 259\,650 + 535\,400 + 238\,515 + 79\,505 = 1\,113\,070 \text{ грн/рік}$$

Капіталовкладення:

$$K = ОФ + ОбЗ = 1\,489\,000 + 535\,400 = 2\,024\,400 \text{ грн.}$$

Коефіцієнт економічної ефективності:

$$E = \frac{П}{K} = \frac{5000 \cdot 1\,600 - 1\,113\,070}{2\,024\,400} = 3.4.$$

Термін повернення капіталу:

$$T_{\text{пов}} = \frac{1}{E} = \frac{1}{3.4} = 0.29 \text{ року} \approx 6 \text{ місяців.}$$

Розрахована фактична собівартість входить у рамки граничної (2.2 млн грн)

Розраховуємо ціну інноваційної пропозиції на ринку за наступними методами:

- *Витратний* – ціна нового товару складається з суми собівартості товару й певного відсотку від собівартості:

$$Ц = C + \%C, \text{ де } \%C = П = 10\%$$

$$Ц = 1\,113\,070 + 0,1 \cdot 1\,113\,070 = 1\,224\,377 \text{ грн}$$

Тоді ціна одного датчика:

$$Ц_{\text{датчика}} = 1\,224\,377 / 1\,600 = 765.24 \text{ грн/шт}$$

- *Агрегатний* – ціна нового товару розраховується як сума складових частин:

$$Ц_{\text{датчика}} = A + Ц_{\text{реклами}} + ФОП = (259\,650 + 5\,000 + 535\,400) / 1600 = 500.04 \text{ грн/шт}$$

- На підставі *точки беззбитковості* ($П = 0$):

$$Ц_{\text{датчика}} = C_{\text{датчика}} = C / 1600 = 1\,113\,070 / 1600 = 695.69 \text{ грн/шт};$$

- *Вибір ціни на основі рівня поточних цін* орієнтує діяльність фірм щодо ціноутворення передусім не на власні витрати, а на ситуацію на ринку, на цінову політику фірм-конкурентів.

Обираємо ціну одного датчику рівною 5 000 грн, як нижчу за ціну конкурентів. [17]

4.2 Аналіз зовнішнього та внутрішнього середовища підприємства

4.2.1 Загрози та можливості підприємства

За для успішної реалізації проекту в життя необхідно дослідити усі можливості зовнішнього та внутрішнього середовища підприємства та загрози, щоб можуть виникнути, для їх уникнення під час реалізації.

Таблиця 4.4 – Загрози та можливості підприємства

Зацікавлена сторона	Вплив на реалізацію проекту	Цікавість до проекту	Коефіцієнт впливу на проект	Загрози	Можливості
1	2	3	4	5	6
Суб'єкти внутрішнього середовища					
Виробник:				1. Збій у постачанні;	1. Закупівля сировини оптом.
Свинцеві листи	1	0	1		
Срібна проволочка	1	0	1		
Рулон поліетилену	0,7	0	0,7		
Туалетний папір	0,3	0	0,3		
Полімер	1	0	1		
Споживачі:				1. Критика споживачів-консерваторів;	1. Удосконалення продукції
Рибні та інші водні ферми	0,6	1	0,6		
Водоочисні споруди	0,5		0,5		
Фармацевтична та хімічна промисловість	0,4	1	0,4		
Рибологи хобісти	0,4	1	0,4		

1	2	3	4	5	6
Водозахисні організації та	0,2	1	0,2		
туристичні компанії	0,2	1	0,2		
Інші	0,1	1	0,1		
Посередники:				1. Маркетологи – розповсюджувачі антиреклами.	1. Зменшення затрат на логістику;
Дистриб'ютори	0,8	1	0,8		
Маркетологи	0,2	0,5	0,1		
Зовнішнє середовище					
Політичні структури:				1. Політична нестабільність; 2. Відсутність інвестицій; 3. Політика на знищення малого бізнесу; 4. Розширення зони бойових дій;	1. Відсутність контролю з боку влади;
Політики власники	1	0,5	0,5		
Суб'єкти економічного середовища:				1. Підвищення податків; 2. Підвищення цін на сировину; 3. Неплатоспроможність споживачів; 4. Можливість втрати підприємства;	1. Підвищення стандартів;
Електростанції	0,8	1	0,8		
Податкові	0	1	0		
Рекет	0,5	1	0,5		
Водні ферми та туризм	1	1	1		
Власники географічних об'єктів :				1. Розташування нових об'єктів біля шляхопроводів полегшує постачання;	1. Максимальне розповсюдження товару;
Київ	0.2	1	0.2		
Вся Україна	1	1	1		
Світ	1	1	1		
Суб'єкти демографії:				1. Зниження кількості клієнтів;	1. Збільшення попиту за рахунок зростання кількості населення міста.
Чоловіки	0,7	0,5	0,35		
Жінки	0,5	0,5	0,25		
Від 40	0,8	0,8	0,64		
Місто	0.3	0.5	0.3		

1	2	3	4	5	6
Село	0,7	0,7	0,49		
Суб'єкти культурного середовища:				1. Затримка у впровадженні інноваційних рішень проблем;	2. Підвищення культурно-освітнього рівня населення.
Еліта	1	0,4	1		
Середній клас	0,6	0,9	0,54		
Студенти	0,3	0,9	0,27		
Всі інші	0,1	0,2	0,02		
Суб'єкти НТП:				1. Використання застарілого обладнання і технологій.	1. Використання нової технології та ПЗ. 2. Збільшення попиту на товар за рахунок реклами.
ПЗ	1	1	1		
Маркетологи	0,8	1	0,8		

4.3. Визначення ключових факторів успіху проекту методом Шонфільда

Таблиця 4.5 – Визначення ключових факторів успіху бізнес-плану методом Шонфільда для споживачів

№ п/п	Характеристики	Коефіцієнт вагомості характерис- тики	Оцінка характеристик		
			Наш прото- тип	[15]	[16]
1	Діапазон (В; А/см ²)	0,3	5	3	2
			$0,3 \cdot 5 = 1,5$	$0,3 \cdot 3 = 0,9$	$0,3 \cdot 2 = 0,6$
2	Швидкість дії (с)	0,2	4	5	3
			$0,2 \cdot 4 = 0,8$	$0,2 \cdot 5 = 1$	$0,2 \cdot 3 = 0,6$
3	Точність (Δ%)	0,3	5	3	4
			$0,2 \cdot 5 = 1$	$0,3 \cdot 3 = 0,9$	$0,3 \cdot 4 = 1,2$
4	Мінімальний потік зразку (см/с)	0,1	5	1	3
			$0,1 \cdot 5 = 0,5$	$0,1 \cdot 1 = 0,1$	$0,1 \cdot 3 = 0,3$
5	Ціна (грн)	0,1	5	2	3
			$0,1 \cdot 5 = 0,5$	$0,1 \cdot 2 = 0,2$	$0,1 \cdot 3 = 0,3$

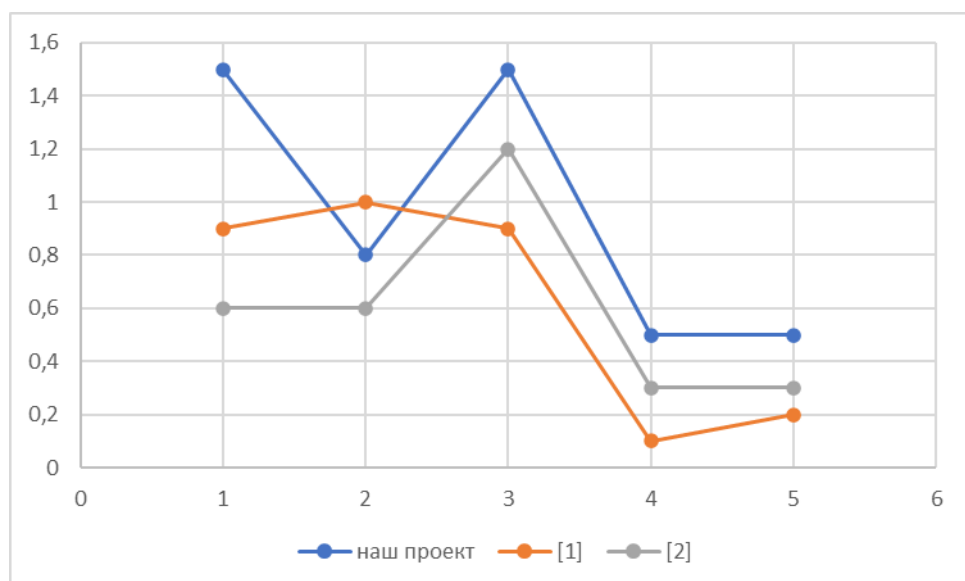


Рисунок 4.1 - Бальна оцінка, з боку споживачів, кожної характеристики для нашої продукції і конкурентів

Таблиця 4.6 - Визначення ключових факторів успіху проекту методом Шонфільда для споживачів.

<i>№ n/n</i>	<i>Характеристики</i>	<i>Коефіцієнт вагомості характерис- тики</i>	<i>Оцінка характеристик датчику</i>
1	Діапазон (В; А/см ²)	0,8	5
			0,8·5=4
2	Точність (Δ%)	0,5	5
			0,2·5=1
3	Швидкість дії (с)	0,2	4
			0,2·5=0.8

Відповідно до отриманих результатів факторами переваги датчику є робочий діапазон умов та концентрації кисню, точність та швидкодія., про те за швидкодією датчик представлений у [15] має значну перевагу.

Таким чином, можна стверджувати, що впроваджений датчик на кисень є актуальним для України та Європи.

4.4. Визначення потенційних споживачів

Таблиця 4.7 - Основні групи потенційних споживачів і їх потреби

Категорія клієнтів	Потреби, які він задовольняє за допомогою Вашого продукту
1. Водні ферми та вилов риби (03.11, 03.12, 03.21, 03.22)	Сигналізує про приближення зони відхилення умов, що може негативно сказатись на продукції та обладнанні (в кожному випадку свої умови).
2. Очистка води (36.00)	
3. Фармацевтичне та хімічне виробництво (20, 21)	

Таблиця 4.8 – Паспорт клієнта

Критерій	Опис
Форма власності	Не важливо
За сферою діяльності	Державні, комерційні, авкарімісти
Юридична/фізична особа	Юридичні особи, фізичні особи
За організацією виробничих процесів	Не важливо
За динамікою росту регіону: - Регіон - Чисельність населення - Динаміка росту регіону - Структура регіону	Без різниці Не важливо Не важливо Перевага населених пунктів орієнтованих на водне господарство
За ставленням до товару	Піклування про довкілля та/чи якість своєї продукції/обладнання
За температурним режимом роботи	У будь-яких приміщеннях
За чисельністю, потужністю	Середні, великі, малі
За інтенсивністю споживання товару	Разове придбання з періодичною заміною датчика.
За інформованістю керівника	Самоосвіта, спеціальні джерела, ЗМІ

4.5. Оптимальна технологія продажу

Оцінюючи шанси на подальший ріст і розвиток стартапу, оптимальна технологія продажу – це збір та продажу цеху.

4.6. Концепція бізнес-моделі проекту

Концепція бізнес-моделі проекту - B2B2C

4.7. Карта бізнес-процесів реалізації проекту

Таблиця 4.9 – Карта бізнес-процесів реалізації проекту

Стадія реалізації стартап проекту	Бізнес процеси	Характеристики		
		Задіяні ресурси	Орієнтовна тривалість процесу	Верхня межа фінансування
1	2	3	4	5
Розробка ідеї стартапу	Генерування ідеї	мозковий штурм	2 дні	500
	Створення команди		90 хв	
	Дослідження ринку		7 днів	
	Класифікація стартапу		1 год	
	Аналіз загроз та можливостей		2 дні	
	Розробка варіантів розвитку		7 днів	
	Класифікація потенційних споживачів		5 днів	
	Аналіз джерел фінансування		5 днів	
	Визначання оптимальної технології продажу		5 днів	
	Систематизація даних		14 днів	
	Розробка технічного завдання		1 міс.	
Реалізація ідеї	Підготовка засновницької документації	діловод	1 міс	10 000
	Реєстрація підприємства	Діловод	1 міс	20 000
	Пошук інвесторів	Мізки + інтернет	1 міс	0

1	2	3	4	5
	Пошук сировини і матеріалів	Мізки + інтернет + переговори через месенджери	14 днів	0
	Закупівля сировини і матеріалів	Діловод	14 днів	775 000
	Створення бази даних програмного забезпечення	Програміст	2 міс	30 000
	Тестування прототипів	Програміст	14 днів	5 000
	Запуск технологічної лінії	Персонал	1 міс	10 000
	датчиків	Персонал	7 днів	0
	Удосконалення лінії збору талатчика	НДР	14 днів	465 000
	Налагодження серійного виробництва	Персонал	30 днів	10 000
	Контроль якості	автоматика + персонал	паралельно збору	5 000
Впровадження у виробництва	Реклама	Маркетолог	60 днів	100 000
	Пошук клієнтів	Персонал	60 днів	0
	Налагодження додаткової технологічної лінії	Персонал	60 днів	400 000
Масова реалізація	Підписання договору з логістичною компанією	Діловод	15 днів	100 000
	Налагодження серійного виробництва	Персонал	60 днів	200 000
	Розширення асортименту продукції	Люди	60 днів	400 000
Закриття або продаж проекту	Продаж проекту/цеху	Діловод	10 днів	1000/собівартість обладнання +30%

4.8. Оцінка ризиків та страхування розробки

Ризик – це міра непевності в досягненні системою заданої мети при обраному способі досягнення цієї мети.

Якщо прийняти це формулювання, то вищенаведене визначення ризику в термінах втрат є його окремим випадком, коли мета системи – існування без втрат і збитків.

Якщо конкретизувати загальне визначення ризику для аналізу проекту, то метою системи є одержання очікуваного рівня доходності, а способом досягнення мети – реалізація даного проекту. Тобто, ризик проекту – це міра непевності в одержанні очікуваного рівня доходності при реалізації даного проекту. [17]

Таблиця 4.10 – Оцінка ризиків та страхування розробки

Етапи	Ризики	Імовірність настання	Вплив на результат	Загальний коефіцієнт впливу на проект	Можливі методи страхування
1	2	3	4	5	6
Розробка ідеї	Помилковий кадровий склад команди	0,05	0,5 Збільшення імовірностей усіх внутрішніх ризиків	0,025	Холодний відбір кадрів високої кваліфікації
	Недостатній аналіз стартапу	0,1	0,4 Подальші проблеми у розробці проекту	0,04	Залучити декілька людей, що працюють окремо
Реалізація ідеї стартапу	Невірне оформлення документації	0,05	0,6 Уповільнення процесу розробки проекту	0,03	Найм професійних кадрів для даної роботи
	Помилковий підбір сировини та обладнання	0,001	1,0 Незадовільна якість продукції Марнування капіталу і часу	0,001	Чіткий аналіз та підбір сировини та обладнання, консультація з експертами, моделювання

1	2	3	4	5	6
	Незадовільне тестування ПЗ	0,3	0,1 Втрати у часі та ресурсах на виправлення недоліків	0,003	Попередні моделювання для прогнозування проблем
	Порушення роботи технологічної лінії	0,1	0,3 Втрати у часі та ресурсах для налагодження	0,03	Придбання якісного обладнання на обслуговуючого персоналу
	Затримки в оновленні	0,001	0,1 Обурення клієнтів, падіння акцій, зниження продаж	0,0001	Налагодження обопільного зв'язку з клієнтами та швидке реагування на їх потреби
	Незадовільний контроль якості	0,05	0,1 Втрати у часі та ресурсах на виправлення недоліків	0,005	Попередні моделювання для прогнозування проблем
Впровадження у виробництво	Недостатня реклама продукції	0,1	0,1 Повільна передача інформації клієнтам про продукцію	0,01	Розгалуджене рекламування через піар менеджерів
	Недостача клієнтів	0,1	0,6	0,06	Рекламування продукції
	Недостача виробничих ресурсів за умови високого попиту продукції	0,001	0,1 Затримки у постачанні продукції	0,0001	Виробництво за предзаказом. Розширення виробництва
Масова реалізація	Недостача коштів на розширення виробництва	0,01	0,1 Перенавантаження задіяного обладнання	0,001	Залучення додаткового капіталу, продаж проекту
	Виготовлення надлишкової кількості продукції	0,01	0,1 Марнування капіталу і часу	0,001	Складування, продаж цілком або складових окремо
Закриття або продаж проекту	Недосягнення точки беззбитковості за визначений термін (банкротство)	0,1	1,0 Втрата прибутку, можливі заборгованості	0,1	Продаж, перехід на іншу продукцію, пошук нових джерел збуту

Загальний коефіцієнт ризиків склав 0,3062.

РОЗДІЛ 5. Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях

З технологічної частини проекту випливає, що в процесі вироблення кисневих сенсорів, присутні шкідливі речовини і матеріали; передбачено використання електричної енергії.

Проект виконано з урахуванням вимог охорони праці.

В даному розділі на основі аналізу небезпечних і шкідливих виробничих факторів було спроектовано заходи, спрямовані на покращення умов праці, пожежної безпеки та безпеки в надзвичайних ситуаціях. [19]

5.1 Охорона праці

5.1. Виявлення і аналіз шкідливих і небезпечних виробничих факторів на проектуваному об'єкті. Заходи з охорони праці

5.1.1. Повітря робочої зони

Згідно ДСН 3.3.6.042 – 99, роботи на розробленому виробництві належать до категорії Па. У таблиці 5.1 представлені прийняті проектом санітарні норми параметрів мікроклімату. [20]

Таблиця 5.1 – Коротка санітарна характеристика цеху

Категорія робіт	Період року	Температура повітря, °C		Відносна вологість, %		Швидкість руху повітря, м/с	
		Оптимальна	Допустима	Оптимальна	Допустима	Оптимальна	Допустима
Па	Холодний	19–21	17–23	60–40	75	0,2	0,3
	Теплий	21–23	18–27	60–40	65	0,3	0,4

Температура зовнішніх поверхонь обладнання, стін, підлоги та сировини не має перевищувати фактично згідно таблиці більш ніж на 2 °C.

$$t_{\text{пов}} = t_{\text{опт}} + 2 = 20 + 2 = 22 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

де $t_{\text{опт}}$ – температура повітря робочої зони, $t_{\text{пов}}$ – температура зовнішньої поверхні.

Для контролю мікроклімату виробнича дільниця обладнана спиртовим термометром (для визначення температури повітря), психрометром для ви-

значення вологості) та анемометром (для визначення швидкості руху повітря).

У таблиці 5.2 наведено коротку санітарну характеристику цеху.

Таблиця 5.2 – Санітарні норми параметрів мікроклімату

Назва виробничої ділянки, лабораторії, установки	Шкідливі речовини, що виділяються. Причини їх виділення	Група шкідливої речовини. Характеристика шкідливого впливу	Група шкідливої речовини у повітрі шкідливої зони, м/мг	Клас небезпечності шкідливої речовини	Засоби індивідуального захисту	Засоби долікарської допомоги	Методи контролю вмісту шкідливих речовин у повітрі робочої зони	Клас виробництва згідно СН-245-71	Санітарна група технологічного процесу згідно СНиП 2.09.04-87
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Гільйотини для нарізання свинцю	Свинцевий пил	Здатний проникати крізь цілу шкіру, токсичний, має кумулятивний ефект.	1	1	Захисні рукавиці, респіратор та захисний костюм.	При потраплянні на шкіру – промити великою кількістю води.	УГ-1	V	16

Нормовані параметри мікроклімату в проектованому цеху здійснюються за рахунок припливно-витяжної вентиляції та системи опалення.

Працівники забезпечені засобами індивідуального захисту – респіраторами типу "Пелюсток", спецодягом типу "П", рукавичками та взуттям. Двічі на місяць за допомогою пиломіра буде проводитися аналіз повітря робочої зони на вміст токсичних речовин. Проектом передбачено природне вентиля-

вання цеху. Мінімальна кратність повітрообміну не менше 5. В цеху встановлюється установка з питною водою.

Параметри мікроклімату вимірюються за допомогою термометрів, психрометрів та анемометрів.

5.1.2. Виробниче освітлення

На проектуваному об'єкті передбачається загальне штучне освітлення. Природне освітлення – бокове, отже загальна система є суміщеною. Проектом передбачено використання системи штучного робочого освітлення. Норми освітлення, КПО, згідно ДБН В.2.5-28:2018 наведені в табл. 5.4 [21]

Таблиця 5.4 – Норми освітленості і КПО цеху

Розряд і під- розряд зоро- вої роботи	Освітленість, лк	КПО, %
	Штучне	Природне
	Загальне	Верхнє і бічне
IVг	500	0

Для освітлення виробничого приміщення використовуються люмінесцентні лампи типу ЛБ–40(G13). Для виміру і контролю освітленості в приміщеннях використовують люксметри Ю–117 з періодичністю 1 раз на рік і після ремонту освітлювальних установок і заміни ламп. Для підвищення рівномірності розподілу яскравості для поля зору, стелі і стіни пофарбовані в кремовий колір. Виробниче устаткування пофарбоване в яскраво-зелений колір, частини, що рухаються в яскраво-жовтий, відкриті механізми – у яскраво-червоний колір .

5.1.3. Виробничий шум і вібрація

Джерелами шуму і вібрації в цеху є наступні механізми: роботи маніпулятори, гільйотина та вітер від протягів. Рівень шуму в цеху залежить від одночасної роботи всіх видів устаткування і сягає 60...80 дБА за даними лабораторних вимірів (допустиме значення, згідно ДСН 3.3.6.037–99 становить 80 дБА). Отже, фактичне значення відповідає вимогам нормативу. [22]

Зниження шуму досягається за рахунок того, що поверхня цеху вкрита шумопоглинаючим пористим покриттям. Для виміру і аналізу шуму і вібрації передбачені шумовимірники ВШВ–003 і частотні аналізатори.

5.1.4. Електробезпека

Ураження людей електричним струмом може виникнути в наслідок ушкодження обладнання. Згідно ГОСТ 12.1.038–92, допустимі рівні напруг дотику (U_d) і струму, що проходить через тіло людини (I_L) рівні: при нормальному режимі роботи електричного устаткування $U_d = 2В$, $aI_L = 0,3мА$; при аварійному (відповідно 36 В и 6 мА). Електричне устаткування цеху живиться від трифазної чотирьохпровідної електричної мережі змінного струму промислової частоти напругою 380/220В із глухозаземленою нейтраллю.

Найчастіше відбувається однофазний дотик людини до мережі змінного струму. Сила струму, який проходить через людину, розраховується за формулою:

$$I_L = U_{\phi} 10^3 / (R_L + R_0), \text{ мА};$$

де U_{ϕ} — 220 – фазна напруга, В;

$R_L = 3000$ – загальний опір тіла людини. Ом;

$R_0 = 4$ – опір робочого заземлення нейтралі, Ом

$$I_L = 220 / (3000 + 4) = 73 \cdot 10^3 \text{ А} = 73 \text{ мА}$$

$$U_d = I_L \cdot R_L, \text{ В}$$

$$U_d = 73 \cdot 10^3 \cdot 3000 = 219 \text{ В}$$

Порівнюючи, розрахункові значення з нормативними, бачимо, що при порушенні вимог ПБЕ в цеху можуть бути травми з ураженням електричним струмом з важкими наслідками. Даний цех відноситься до класу приміщень з підвищеною небезпекою. Для забезпечення безпеки праці передбачені наступні технічні способи і засоби: захисне занулення, мала напруга, захисне відключення, ізоляція струмоведучих частин, електричний поділ мереж, попереджувальні плакати, огорожувальні пристрої, блокування, сигналізація, знаки безпеки. Безпека експлуатації при нормальному режимі електроустановок дотримується за рахунок ізоляції струмоведучих частин (опір ізоляції не ме-

нше 0,5 МОм), недоступності струмоведучих частин та малих напруг (на переносних світильниках).

Проектом прийнято такі організаційно-технічні захисні засоби: діелектричні гумові рукавички, інструмент з ізолюючими рукоятками і струмошукачі, гумові ізолюючі підставки. Також передбачено розміщення оголених дротів та апаратів з оголеними струмопровідними частинами в спеціальних ящиках, що закриваються суцільними або сітчастими огороженнями.

5.2 Безпека в надзвичайних ситуаціях

5.2.1. Безпека технологічних процесів і обслуговування обладнання

Причинами одержання травм на підприємстві можуть бути гільйотини та маніпулятори. З метою унеможливлення потрапляння частин тіла та сторонніх речей до електричної гільйотини на неї встановлено запобіжники з датчиками, для запобігання використанню гільйотини, до тих пір, доки не будуть прибрані сторонні речі. На електричну та ручну гільйотини встановлено додатково ручні запобіжники, що блокують опускання леза на час технічного обслуговування. Небезпечною сировиною, яку підготовлюють на гільйотині, є свинець. В ході різки можливе утворення свинцевого пилу, тому для забезпечення персоналу від його дії на кожну особу виділено комплект захисного одягу, що складається з прорезиненого взуття, будівельних рукавичок, робітничі штани, халат та респіратор та окуляри. Захисний одяг має захистити від дії свинцю, однак, у випадку, якщо свинець все ж таки потрапив на шкіру, слід промити уражену ділянку водою. Для убезпечення персоналу від рухомих елементів маніпулятора, встановлено додаткові датчики, що блокують механізм, доки людина знаходиться в зоні збору сенсорів.

5.2.2 Пожежна безпека

В цеху можливе виникнення джерел загоряння внаслідок перевантаження електроустаткування. Причинами короткого замикання є пошкодження електроізоляції дротів, контакт неізованих дротів та струмопровідних предметів.

Будівлю захищено від прямого удару блискавки (відповідно до СН 305 – 77) за допомогою блискавковідводу, що складається з блискавкоприймача (що приймає на себе розряд блискавки), струмопровідника і заземлювача. Тип вертикальний стрижньовий: $H = 100\text{м}$, висота його зони захисту під землею $H_0 = 0,92 \cdot 100 = 92\text{ м}$. Радіус зони захисту на рівні землі $r_0 = 1,5 \cdot 100 = 150\text{ м}$.

Виробнича дільниця	Назва дільниці
твердий полімерний клей, папір, поліетилен	Речовини, що мають обіг у виробництві ГОСТ
ТВ.	Агрегатний стан речовини в нормальних умовах
Горюча	Горючість, займистість
170	Температура спалаху
400	Температура займання
400	Температура самозаймання
—	% об'ємних
—	мг/м³
—	Категорія
—	Група
Вода, Пісок	Вогнегасні засоби
В	Категорія приміщення за ЗНТП 24-86
02	Клас приміщення і зовнішніх установок згідно з ПУЕ
2Б	Категорія об'єкта і тип зони захисту і влаштування блискавозахисту згідно з БН 305-77

5.2.3. Аналіз небезпеки об'єкта

Відносно до положення «Про план локалізації і ліквідації надзвичайних ситуацій», цех відноситься до категорії «Б»

Єдиним джерелом займання може бути електрообладнання, полум'я від якого, може перекинутись на деякі матеріали, однак, оскільки цех виготовлено з негорючих матеріалів, а запаси легкозаймисті матеріалів не перевищують $0,2\text{м}^3$, це не створить суттєвої загрози.

При виникненні пожежі передбачено діяти за наступним планом: подати сигнал пожежної тривоги - сирена; викликати пожежну допомогу за номером «101»; почати пожежогасіння усіма підручними засобами - вогнегасник, пісок, вода, азбестова ковдра; організувати перенесення в безпечне місце горючих матеріалів.

Оцінка надійності захисту робітників і службовців об'єкта з використанням захисних споруд за місткістю та за захисними властивостями

Площа цеху $28,7\text{ м}^2$, висота $2,35\text{м}$, на 2-і людини

На одну людину передбачено $14,3\text{м}^2$, за норми $0,5\text{м}^2$

$$M_1 = \frac{28,7 - 2}{0,5} = 53 \text{ ос.}$$

де 2, виділена площа на санвузли

В цеху одночасно може бути 53-и особи, що значно більше за фактичний склад штату.

Розрахункова місткість за об'ємом приміщень:

На одну людину передбачається об'єм $1,5\text{ м}^3$

$$M_o = \frac{(S_{\text{пр}} + S_{\text{д}}) \cdot h}{1,5} = \frac{(28,7) \cdot 2,4}{1,5} = 45 \text{ ос.}$$

За об'ємом допускається 45-ть людей на площу цеху що значно більше за фактичних склад штату.

Коефіцієнт місткості:

$$K_m = \frac{M}{N} = \frac{100}{2} = 50,$$

де N – кількість працівників найбільшої зміни.

Висновок: $K_m > 1$, тобто захисні споруди дозволяють розмістити всіх працівників найбільшої зміни.

Використана література:

1. Химия Ферроцианидов/Иван Владимирович Тананаев, Галина Борисовна Сейфер, Юрий Ковлеви́ч Харитонов, Василий Григорьевич Кузнецов, Анатолий Петрович Корольков/ «Наука», Москва Г-99, Губинский пер.10
2. Иониты в химической промышленности. / Под ред. Б.П. Никольского и П. Г. романкова. Л.: Химия, 1982.
3. Лінза із регульованим затемненням для аналогової фотографії/рукопис/А.Р. Яресько, В.І. Пічкорський, М.В. Бик
4. 3D-Printed Fluidic Devices for Nanoparticle Preparation and Flow-Injection Amperometry Using Integrated Prussian Blue Nanoparticle-Modified Electrodes Gregory / W. Bishop†, Jennifer E. Satterwhite†, Snehasis Bhakta†, Karteek Kadimisetty†, Kelsey M. Gillette†, Eric Chen†, and James F. Rusling,
5. Електрохімічний моніторинг техногенних середовищ /Чвірук Володимир Петрович, Поляков Сергій Георгієвич, Герасимено Юрій Степанович/ Видавничий дім «Академперіодика» НАН України 01004, Київ-4, вул. Терещенківська, 4
6. Pyrene-Capped CdSe@ZnS Nanoparticles as Sensitive Flexible Oxygen Sensors in Non-Aqueous Media† Soranyel González-Carrero Prof. Miguel de la Guardia Dr. Raquel E. Galian Prof. Julia Pérez-Prieto First published:05 September 2014 <https://doi.org/10.1002/open.201402021>
7. A Pyrene@Micelle Sensor for Fluorescent Oxygen Sensing/ Yan-xia Yuan,1 Hong-shang Peng ,1 Jian- tao Ping,1 Xiao-hui Wang,1 and Fang-tian You1 1Key Laboratory of Luminescence and Optical Information, Ministry of Education, Institute of Optoelectronic Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China/ Research Article | Open Access Volume 2015 |Article ID 245031 | 6 pages | <https://doi.org/10.1155/2015/245031>
8. A Pyrene@Micelle Sensor for Fluorescent Oxygen Sensing/ Yan-xia Yuan,1 Hong-shang Peng ,1 Jian- tao Ping,1 Xiao-hui Wang,1 and Fang-tian You1 1Key Laboratory of Luminescence and Optical Information, Ministry of Education, Institute of Optoelectronic Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China/ Research Article | Open Access Volume 2015 |Article ID 245031 | 6 pages | <https://doi.org/10.1155/2015/245031>
9. Low cost chemical oxygen demand sensor based on electrodeposited nano-copper film Author links open overlay panelHamdy H.HassanaIbrahim H.A.Badra1Hesham T.M.Abdel-FatahbEsmat M.S.ElfekeyAli M.Abdel-Aziz /Arabian Journal of Chemistry Volume 11, Issue 2, February 2018, Pages 171-180
10. Rapid Response High Temperature Oxygen Sensor Based on Titanium Doped Gallium Oxide Sandeep Manandhar, Anil K. Battu, Arun Devaraj, V. Shutthanandan, S. Thevuthasan & C. V. Ramana Scientific Reports volume 10, Article number: 178 (2020) <https://doi.org/10.1038/s41598-019-54136-8>

11. A Pyrene@Micelle Sensor for Fluorescent Oxygen Sensing/ Yan-xia Yuan,¹ Hong-shang Peng,¹ Jian-tao Ping,¹ Xiao-hui Wang,¹ and Fang-tian You¹ ¹Key Laboratory of Luminescence and Optical Information, Ministry of Education, Institute of Optoelectronic Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China/ Research Article | Open Access Volume 2015 |Article ID 245031 | 6 pages | <https://doi.org/10.1155/2015/245031>
12. W. Li, M. Zhang, J. Zhang, and Y. Han, “Self-assembly of cetyl trimethylammonium bromide in ethanol-water mixtures,” *Frontiers of Chemistry in China*, vol. 1, no. 4, pp. 438–442, 2006. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)
13. Dierickx, S.; Joos, J.; Weber, A.; Ivers-Tiffee, E. Advanced impedance modeling of Ni/8YSZ cermet anodes. *Electrochim. Acta* 2018, 265, 736–750. [CrossRef]
14. High-Performance Limiting Current Oxygen Sensor Comprised of Highly Active La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O₃ Electrode Jie Zou ¹ , Qian Lin ¹ , Chu Cheng ¹ , Xin Zhang ¹ , Qinghui Jin ^{1,2}, Han Jin ^{1,3,*}, Jinxia Wang ^{4,*} and Jiawen Jian ^{1,*}/Received: 7 June 2018; Accepted: 2 July 2018; Published: 4 July 2018
15. <https://www.cvk.com.ua/files/do-bta.pdf>
16. https://www.nivelco.com/public/files/documents/4ad92c7b-1c7b-4fa7-9b61-1f83d7cb6c18/leveg18o0620b_RU.pdf
17. <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/28629>
18. <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/1799>
19. <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/18259>
20. <https://zakon.rada.gov.ua/rada/show/va042282-99#Text>
21. https://ledeffect.com.ua/images/_branding/dbn2018.pdf
22. <https://zakon.rada.gov.ua/rada/show/va037282-99#Text>
23. Itaya K., Uchida I., Neff V.D. ELECTROCHEMISTRY OF POLYNUCLEAR TRANSITIONMETAL CYANIDES - PRUSSIAN BLUE AND ITS ANALOGS. // Accounts of Chemical. Research. – 1986. – Vol. 19. – № 6. – P. 162-168.

Додаток А

Техкарта збору водних сенсорів на кисень

№	Операція		Режим	Примітка
	Назва	Зміст	час	
005	Отримання сировини	перевірка якості, та накладні	10 хв	на увесь річний план 1600 од.
010	Первинна підготовка Pb	Нарізання свинцевого листа на смужки на електричній гільйотині	20 хв	на увесь річний план 1600 од.
015	Вторинна підготовка Pb	Нарізання свинцевих смужок на заготовки на ручній гільйотині	15 хв	на увесь річний план 1600 од.
020	Прокатування заготовок з Pb	Розказування свинцевих заготовок у свинцеві циліндри	30 хв	на увесь річний план 1600 од. (по 400 од за 10 хв за раз)
025	Первинна підготовка заготовок сепараторів	Нарізка рулону стрейч плівки на смужки на електричній гільйотині	10 хв	рулону вистачає на 6400 од
030	Вторинна підготовка сепараторів	Нарізання поліетиленових смужок на заготовки на ручній гільйотині	50 хв	рулону вистачає на 6400 од
035	Підготовка мембран	Нарізка рулону туалетного паперу на електричній гільйотині	20 хв	на увесь річний план 1600 од.
040	Зарядження автоматронів	Зарядження твердим полімерів засобів для склеювання, обладнання для нанесення мембран та сепараторів, ящику з проводами та крокодилами	0,5 хв	полімер на 5 од, інше на початку зміни
045	Занесення заготовок у робочу зону	Занесення заготовок у робочу зону	0,1 хв	1 од.
050	Намотування мембрани		0,5 хв	автоматрон
055	Нанесення Ag катоду		3 хв	автоматрон
060	Первинне ізолювання		1 хв	автоматрон
065	Під'єднання струмовідводів		0,5 хв	автоматрон
070	Намотування сепаратору		0,5 хв	автоматрон
075	Фінішне ізолювання		1 хв	автоматрон
080	Влаштування на тестування	Підключення до стенду з акваріумом	1 хв	1 од.
085	Зняття з тестування	Зняття з стенду з акваріумом	5 хв	1 од.
090	Пакування	Пакування у тару для транспортування та продажу	1 хв	1 од. у коробці може бути і більше одиниць

Додаток Б

Специфікація устаткування, матеріалів і виробів

Таблиця 1- Б

Позиція на схемі	Назва параметру	Середовище, місце відбору інформації	Граничне значення параметру	Місце монтажу	Назва та характеристика	Тип моделі	Кількість	Завод-виробник
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1-1	Тиск	Гільйотина	ΔПа	Місцевий	П'єзоелектричний датчик тиску, SOP8, абсолютний, робочий тиск 20-400 кПа, чутливість 12,1 мВ/кПа, точність 1,5%, температурний діапазон 0...85 °С, напруга живлення 5В, дискретний, бездротовий	Mpxhz6400A	1	NXP Semiconductors Austria GmbH, м. Kirchenviertel, Австрія
2-1	Положення заготовки	Стіл збірки	ΔТл	Місцевий	Індуктивний датчик, PNP вихід, NO, напруга живлення 10-30 Vdc, довжина 50 мм, умови праці 25...70 °С	M8 AE1/AP-3F M.D. Micro Detectors S.p.A.	1	M.D.Micro Detectors S.p.A., м. Modena, Італія

Продовження таблиці 1-Б

1	2	3	4	5	6	7	8	9
2-2, 2-3	Положення	Механічна рука	Δm	Місцевий	Датчик типу енкодер оптичний, робочі температури - 20...85 °C, діаметр 37 мм, частота 300 кГц, струм живлення 50 мА, вихідні сигнали Push-Pull, TTL, HTL, HPL, OCL, вихідний струм 100 мА, діапазон 4...4096 імпульсів	ARS-S-50	2	ATEK Sensor Technologies Inc., м. Стамбул, Туреччина
3-1	Струм	Блок тестування	ΔV	Місцевий	Мультиметр, постійна напруга 200...1000 В, змінний струм 2...750 В, постійний струм $2 \cdot 10^{-3}$...20 А, змінний $2 \cdot 10^{-2}$...10 А, опір 0,2...200·10 ⁶ Ом, DATA HOLD, клас точності 0,5 ±0,35%	VC61A	1	Digital China, м. 徐州市, Китай

Продовження таблиці 1-Б

1	2	3	4	5	6	7	8	9
СЕРВЕР	Струм	Блок тестування	ΔV	Щит керування	Оперативна пам'ять 4Gb DDR3, процесор Intel Core i 3-2100 3.1 Ggz HDD 500 Gb, відеокарта Intel HD 2500 до 2 Gb	PC Fujitsu Intel Core i3	1	Fujitsu Nagano Plant, м. 富士通 長野工場, Японія
HL1, HL4				Місцевий	Лампа сигнальна світлодіодна із зеленим індикатором («ПУСК»), $U_{ж\text{и в}} = 220\text{В}, 50/60\text{ Гц}$	ЛС 4 -1-3	2	НПЧП "TEREX", м. Київ, Україна
HL3, HL5				Місцевий	Лампа сигнальна світлодіодна із жовтим індикатором («ПУСК»), $U_{ж\text{ив}} = 220\text{В}, 50/60\text{ Гц}$	ЛС 4 -1-Ж	2	НПЧП "TEREX", м. Київ, Україна
HL2, HL6				Місцевий	Лампа сигнальна світлодіодна із червоним індикатором («ПУСК»), $U_{ж\text{ив}} = 220\text{В}, 50/60\text{ Гц}$	ЛС 4 -1-Ч	2	НПЧП "TEREX", м. Київ, Україна

Додаток Г

Фото зразків через 9-ть місяців, після кінцю тестування

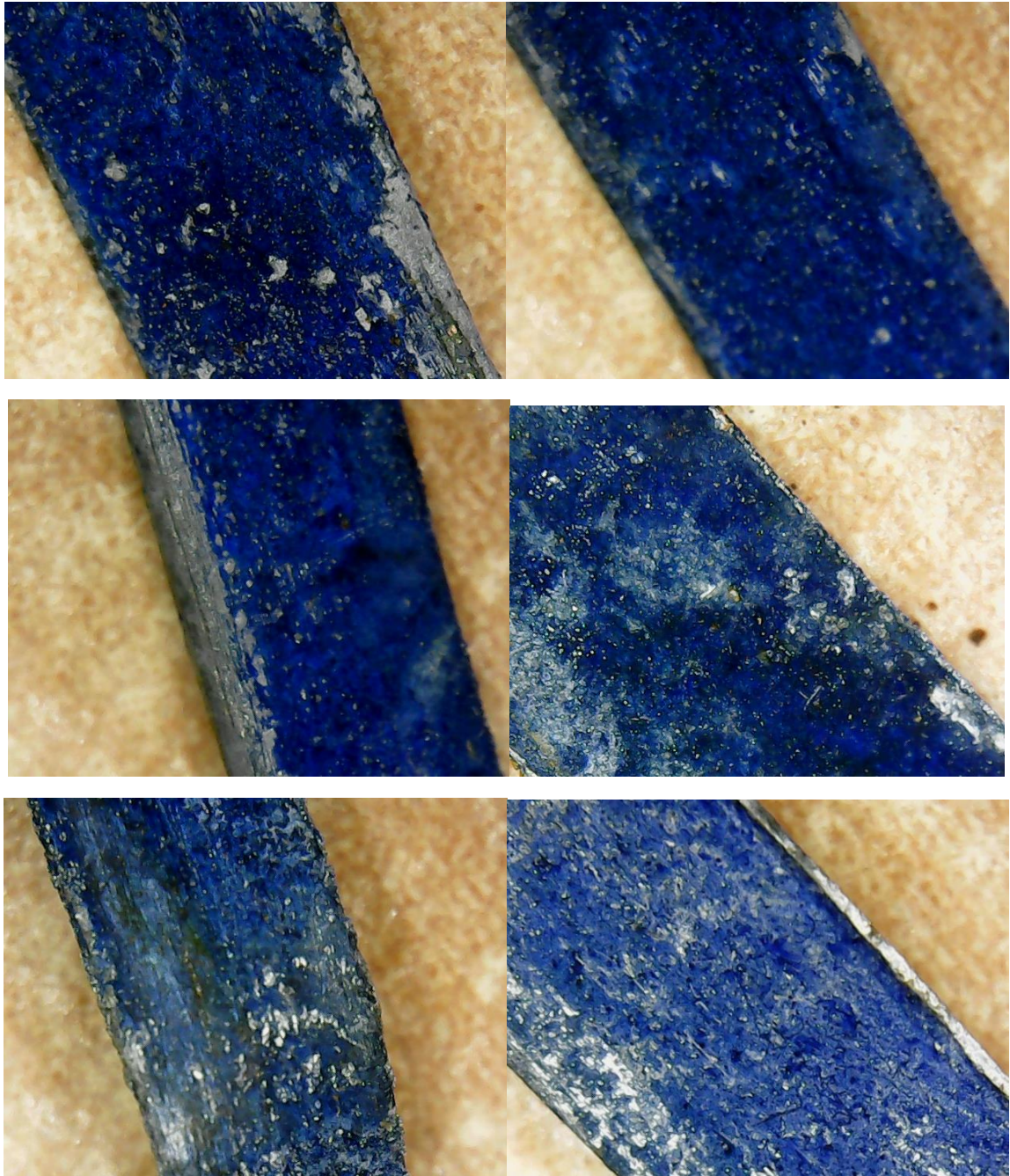


рис. Г.1 – Г.6

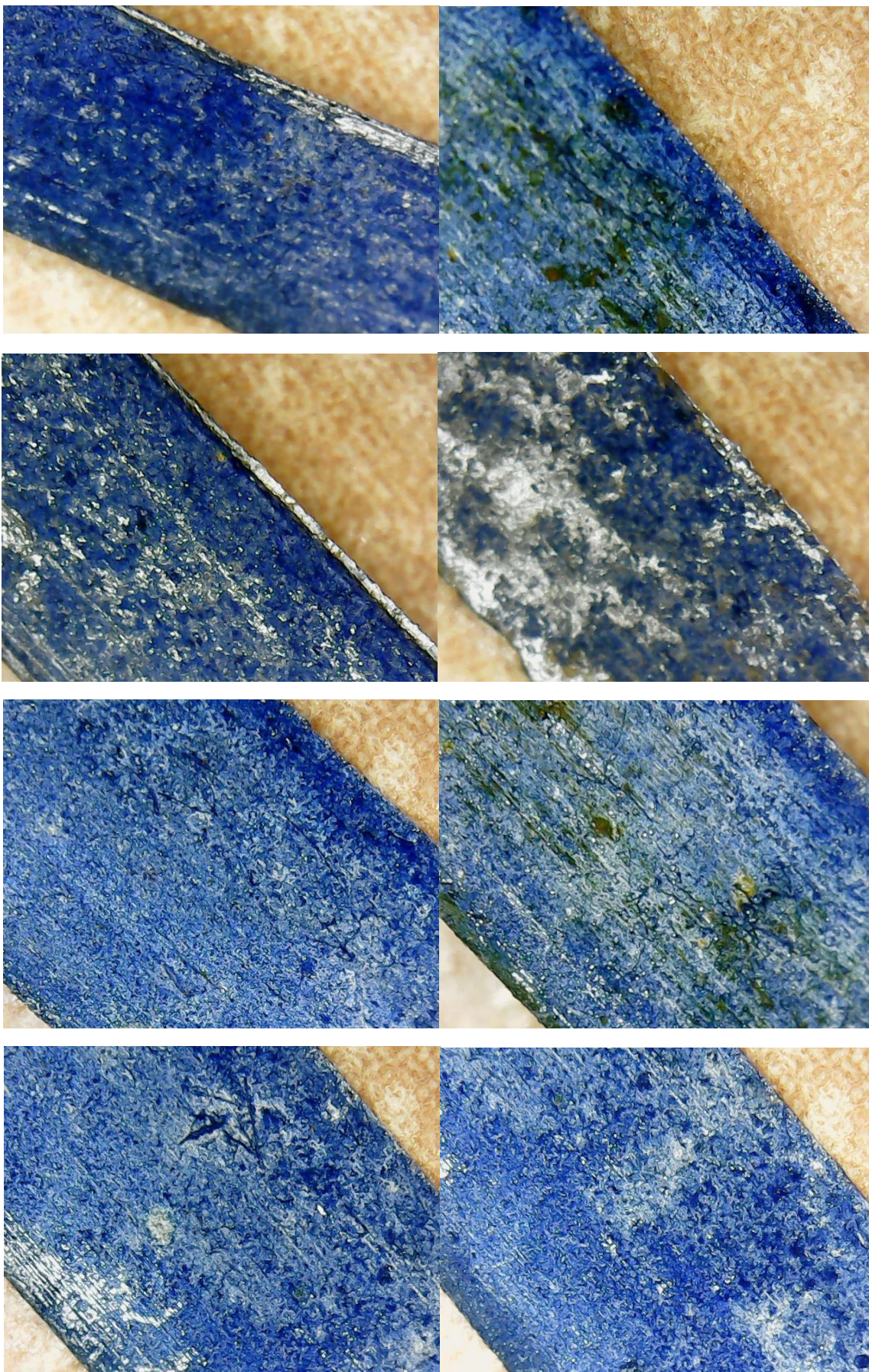


рис. Г.7 – Г.14

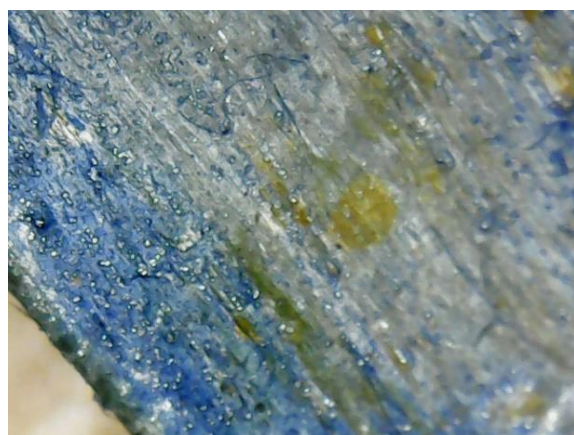
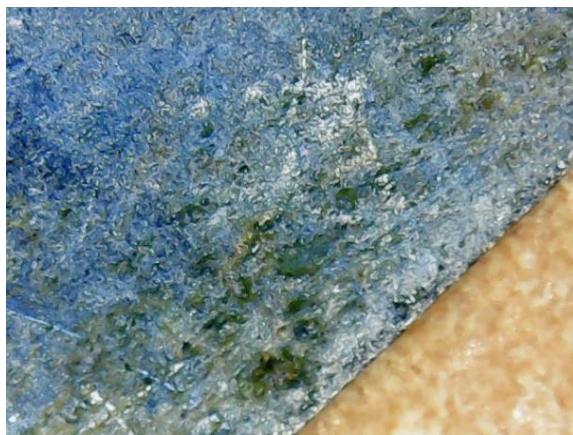
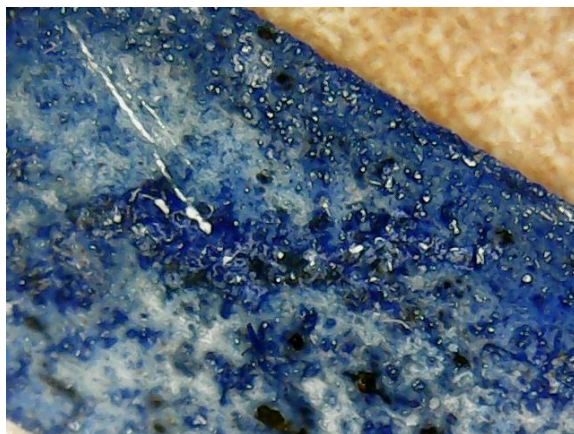
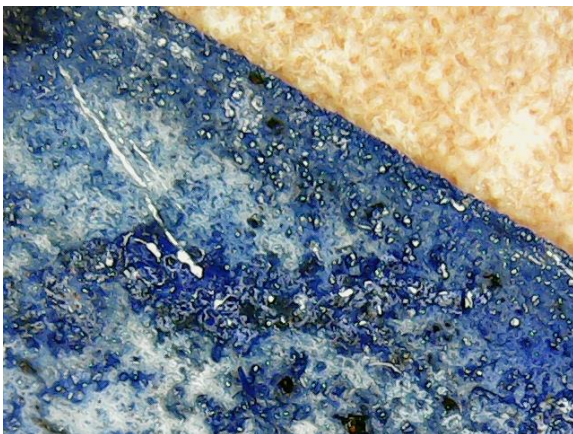
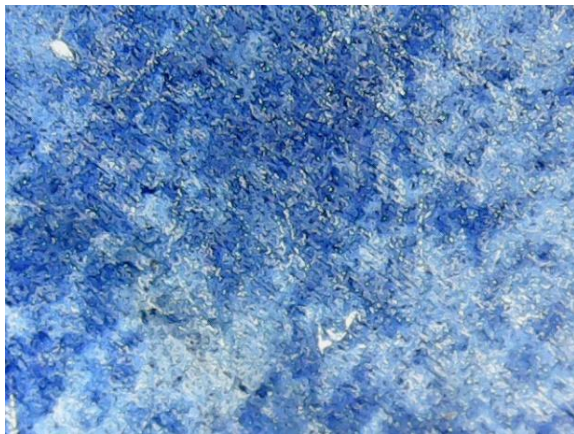
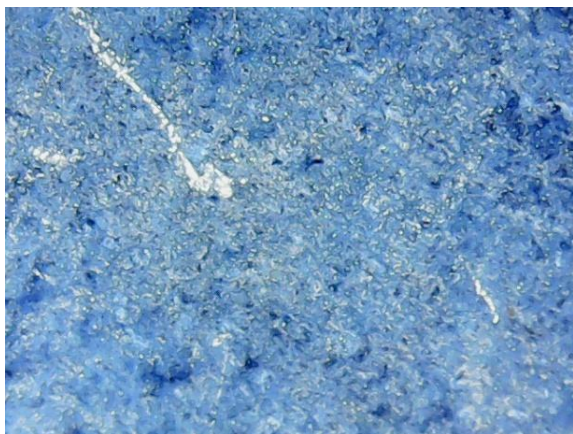


рис. Г.15 – Г.22

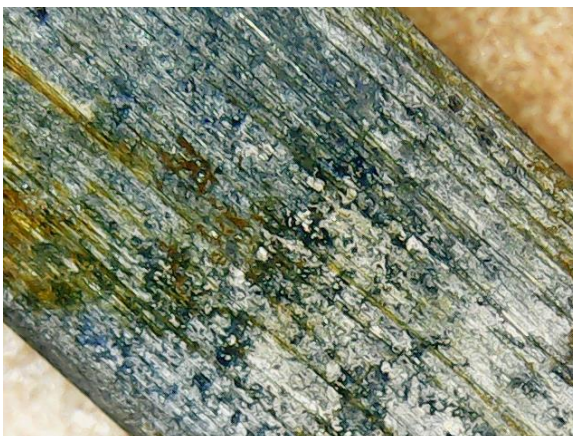
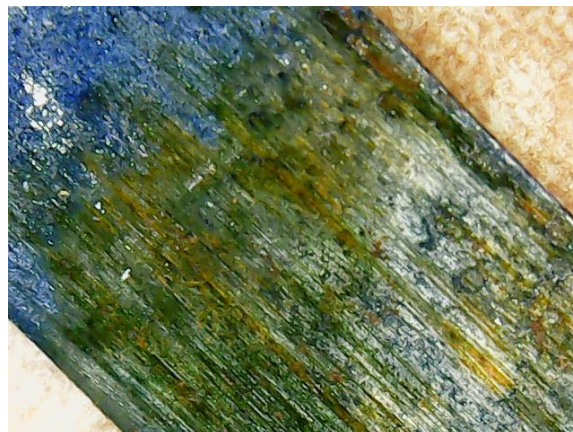
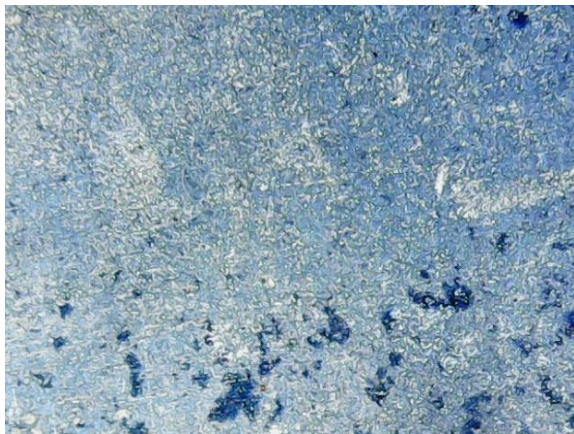
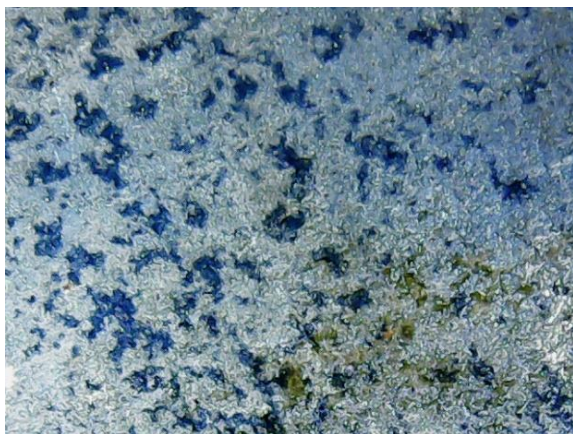


рис. Г.23 – Г.30



рис. Г.31 – Г.38