

«Електрохімічні системи визначення оксиду азоту (II) для моніторингу повітряного середовища та для використання в медико-біологічних дослідженнях»

«Electrochemical systems for the determination of nitrogen oxide (II) for monitoring the air environment and for use in medical and biological research"»

1. Номер державної реєстрації № 0122U001807.
2. Науковий керівник: д.т.н., професор Ольга ЛІНЮЧЕВА , Olga LINYUCHEVA
3. Суть розробки, основні результати.

Отримано наукові знання щодо кінетичних ускладнень прямого електрохімічного окиснення оксиду азоту на модифікаціях металів та термодинамічно доведена можливість окиснення оксиду азоту гомогенною йод-йодатною медіаторною редокс-системою у водному розчині, кінетична доцільність чого доведена експериментально завдяки виявленій ексклюзивній селективності напівпровідникового діоксиду титану на поверхні титанової основи до реакції відновлення галогенового медіатора.

Створено дослідні зразки та технічні описи: триелектродного сенсора з титан-діоксидтитановим 3D-електродом і медіаторною йод-йодатною системою для прямого, безпосереднього і ексклюзивного селективного вимірювання оксиду азоту(II); - сенсор з медіаторним каталізом відновлення діоксиду азоту для зворотного редокс-метода доповнено третім, компенсаційним електродом і одержано нове наукове знання щодо апаратної компенсації фонового струму шляхом опозитного включення струмів робочого і компенсаційного електродів, завдяки чому сумарний фоновий струм знизився втричі, й відповідно знизилася нижня межа вимірювання. Створені дослідні зразки сенсорів пройшли випробування щодо адаптації в приборний парк 3 підприємств газоаналітичного профілю та доповнили каталог сенсорів уніфікованої серії КПП ім. Ігоря Сікорського.

Одержано принципово нове наукове знання щодо кінетики газозфазних реакцій і показано, що окиснення оксиду азоту хлором наштовхується на неочікувані кінетичні ускладнення при тому, що зі слабшим окисником, киснем, реакція перебігає легше, а для сірководню взагалі вперше вдалося реалізувати газозфазне кулонометричне титрування хлором з похибками менше 5 %. Одержано нове наукове знання щодо можливості та кінетики (кінетичні графічні залежності) електрохімічного самовільного окиснення оксиду азоту на діоксиді мангану у системі з твердою гетерополісурмяною кислотою, а також на дрібнодисперсному перманганаті калію на носії з силікагелю, які принципово не потребують осушення газової проби на відміну від існуючих аналогів. Створено систему моніторингу оксиду азоту зворотним редокс-методом з безталонним вимірюванням діоксиду азоту, утвореного попереднім окисненням визначуваного газу у фільтр-трубках з вперше розробленими окиснювачами, які не потребують осушення газової проби; встановлено, що створена система забезпечує похибку вимірювання менше 4 % без будь-яких калібрувань і повірок.

Scientific knowledge was obtained regarding the kinetic complications of direct electrochemical oxidation of nitrogen oxide on metal modifications and the possibility of oxidation of nitrogen oxide by a homogeneous iodine-iodate mediator redox system in an aqueous solution was thermodynamically proven, the kinetic feasibility of which was experimentally proven due to the revealed exclusive selectivity of semiconducting titanium dioxide on the surface of the titanium base to halogen mediator reduction reactions.

Research samples and technical descriptions were created: a three-electrode sensor with a titanium-titanium dioxide 3D electrode and a mediator iodine-iodate system for direct, direct and exclusively selective measurement of nitrogen oxide(II); - a sensor with mediator catalysis for the reduction of nitrogen dioxide for the reverse redox method was supplemented with a third, compensating electrode, and new scientific knowledge was obtained regarding the hardware compensation of the background current through the opposite inclusion of the currents of the working and compensating electrodes, due to which the total background current decreased by three times, and accordingly the lower limit

decreased measurements. The developed sensors supplemented the catalog of sensors of the unified series KPI Igor Sikorsky.

Fundamentally new scientific knowledge about the kinetics of gas-phase reactions was obtained and it was shown that the oxidation of nitrogen oxide with chlorine encounters unexpected kinetic complications, despite the fact that with a weaker oxidant, oxygen, the reaction proceeds more easily, and for hydrogen sulfide in general, for the first time, it was possible to implement gas-phase coulometric titration with chlorine with fewer errors 5%. New scientific knowledge was obtained regarding the possibility and kinetics (kinetic graphical dependences) of the electrochemical spontaneous oxidation of nitrogen oxide on manganese dioxide in a system with solid heteropolysulfuric acid, as well as on finely dispersed potassium permanganate on a silica gel carrier, which in principle do not require drying of the gas sample, unlike the existing analogues. A system for monitoring nitrogen oxide by the reverse redox method was created with a reference-free measurement of nitrogen dioxide formed by the preliminary oxidation of the gas to be determined in filter tubes with newly developed oxidizers that do not require drying of the gas sample; it was established that the created system provides a measurement error of less than 4% without any calibrations and verifications.

4. Наявність охоронних документів на об'єкти права інтелектуальної власності:

Заявка а_2023_05537_ на патент на винахід Електрохімічний сенсор для кількісного визначення оксиду азоту (II) у повітрі. / Лінючева О.В., Кушмирук А.І., Букет О.І, Косогін О.І. Вх. №41370 20.11.2023

Заявка и_а_2023_05538_ Заявка на патент на корисну модель Електрохімічний сенсор для кількісного визначення оксиду азоту (II) у повітрі. Лінючева О.В., Кушмирук А.І., Букет О.І, Косогін О.І. Вх. №413708 від 20.11.2023

Заявка на реєстрацію авторського права на службовий твір с202305884 Вх. №3379501 від 11.08.2023р. Звіт про науково-дослідну роботу 1 етап «Електрохімічні системи визначення оксиду азоту(II) для моніторингу повітряного середовища та для використання в медико-біологічних дослідженнях». Лінючева О.В., Кушмирук А.І., Букет О.І, Косогін О.І.

Заявка на реєстрацію авторського права на службовий твір с202305883 Вх. №373488 від 11.08.2023р на Монографію «Перехідні процеси та явища в сенсорних системах». Лінючева О.В., Букет О.І, Лінючев О.Г.

Заявка на реєстрації на винахід а 2023 05537 від 20.11. 2023. Електрохімічний сенсор для кількісного визначення оксиду азоту (II) у повітрі. Лінючева О.В., Кушмирук А.І., Букет О.І, Косогін О.І. (в департаменті КПІ ім. Ігоря Сікорського).

Заявка на реєстрації на корисну модель. Пристрій для кількісного визначення оксиду азоту (II) у повітрі. Лінючева О.В., Кушмирук А.І., Букет О.І, Косогін О.І. (в департаменті КПІ ім. Ігоря Сікорського).

Заявка на реєстрації на корисну модель. Модуль у складі електрохімічного сенсора та джерела мікропотуку сірководню (на одній вертикальній осі). Лінючева О.В., Кушмирук А.І., Букет О.І, Косогін О.І. (в департаменті КПІ ім. Ігоря Сікорського).

Заявка на реєстрації на корисну модель. Модуль у складі електрохімічного сенсора та джерела мікропотуку сірководню (в одній горизонтальній площині). Лінючева О.В., Кушмирук А.І., Букет О.І, Косогін О.І. (в департаменті КПІ ім. Ігоря Сікорського).

5. **Порівняння зі світовими аналогами.** Проведений порівняльний аналіз однозначно віддає перевагу електрохімічним сенсорам, які мають: електричну природу вихідного сигналу, можливість проводити аналіз в реальному часі в одну стадію без попередньої пробопідготовки, високу чутливість, малогабаритність, низьку вартість. В моніторингу повітряного середовища панівне становище посіли амперометричні сенсори, в тому числі і сенсори для визначення NO. Типовим прикладом такого амперометричного сенсора є електрохімічний пристрій, що випускає провідна світова газоаналітична фірма «Alphasense Ltd». За останні роки також в медичну практику впроваджено електрохімічні пристрої для визначення рівня FeNO - NIOX VERO виробництва Aerocrine (Швеція) та NObreath - Bedfont Scientific Ltd (Великобританія). Основним електродним матеріалом для сенсорів на даний час є платина, що призводить до критично низької селективності сенсора NO. Ціленаправлена заміна металів платинової групи

на каталізатори із оксидів перехідних металів в комплексі з теоретично обґрунтованими та експериментально підтвердженими медіаторними каталізаторами окислення NO дозволила підвищити селективність розроблюваного сенсора. Розроблений безеталонний метод вимірювання оксиду азоту взагалі **немає аналогів** за комплексом характеристик, а зважаючи на відсутність потреби в калібруванні й знижені потреби в метрологічному забезпеченні дозволяє суттєво знизити експлуатаційні витрати, у т.ч. людино-годин робочого часу, що особливо актуально в умовах браку кваліфікованого персоналу.

Порівняльна характеристика сенсорів NO



Alphasense NO-A1



КПІ - NO

Виробник	Температура, °C	Габарити/ вага, мм/г	Діапазон вимір., ррш	Чутливість, мкА/ррш	Роздільна здатність, ррш	Термін служби, роки
Alphasense NO-A1	-30...+50	20x20x16,5 6	0-250	0,5	0,2	2
КПІ-NO	-30...+50	26x26x20 6	0-2	5	0,005	2

- Економічна привабливість для просування на ринок. Комплекс створених сенсорних пристроїв, що доповнюють один одного, в Україні і за кордоном не існує, то можна стреджувати, що це прикладне дослідження треба довести до розробки та отримати патент на винахід і тоді стане інвестиційно привабливим не тільки в нашій країні, а і для фірм Alphasense, Sensoric, City Technology.
- Потенційні користувачі: Міністерство захисту довкілля та природних ресурсів України, Міністерство охорони здоров'я України, підприємства біологічного та біоінженерного напрямку, автотранспорту, підприємств хімічної промисловості, підприємства газоаналітичної спрямованості (ТОВ «Вівест», ТОВ «Промелектроприлад», ТОВ НВП «Оріон» ФОП «Левчук».
- Стан готовності розробки. Розроблено: зразки сенсорів NO, без та з компенсаційним електродом, з 3D-електродами (Pt гідрофобіз., Ti/Ru, MnO₂), пристрої (кулонометричний дозатор, система двох некаліброваних сенсорів), технічні описи сенсорів, технологічний регламент пошарового виготовлення чутливих елементів сенсорів.
- Існуючі результати впровадження: Акт апробації сенсорів оксиду азоту (II) NO (ТОВ «Вівест»), Договір про наміри використовувати розробку і заключити ліцензійний договір (ТОВ НВП «Оріон»), лист випробування сенсорів NO (ФОП «Левчук»).
- Назва підрозділу, телефон, e-mail. Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Хіміко-технологічний факультет, кафедра технології електрохімічних виробництв, тел. +380 97 215 7977, e-mail: ovlin13@ukr.net
- Фото



Рис. Створені сенсори NO

12. Перелік публікації за матеріалами досліджень за період виконання

1. Перехідні процеси та явища в сенсорних системах / **Монографія**. Лінючева О.В., Букет О.І., Лінючев О.Г. – К.: Інтерсервіс, 2023. -142 с. ISBN: 978-617-696-658-6
2. Лінючева О.В., Кушмирук А.І., Букет О.І. **Методичні вказівки** до виконання лабораторних робіт з дисципліни «Інноваційні сенсорні методи для моніторингу техногенних середовищ» [Електронний ресурс]: для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» спеціалізації «Електрохімічні технології неорганічних та органічних матеріалів». Електронні текстові дані (1 файл: 2,9 Мб) – Київ : КПІ ім.Ігоря Сікорського. 2022. – 88 с.
3. Comparative Study of Corrosion Activity of Bright and Matte Nickel Coatings in Solutions and Vapor of Acetic Acid Ushchapovskiy, D.Y., Liniucheva, O.V., Kushmyruk, A.I., Redko, R.M., Pidvashetskiy, H.Y. - Materials Science, 2023, 58(4), pp. 540–547 .DOI 10.1007/s11003-023-00696-0.
4. Comprehensive physicochemical evaluation of deep eutectic solvents: quantum-chemical calculations and electrochemical stability Vorobyova, V.I., Linyucheva, O.V., Chygyrynets, O.E., Skiba, M.I., Vasyliiev, G.S. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2023, 750(1), pp. 60–68 . DOI 10.1080/15421406.2022.2073037
5. Local electrochemical deposition of copper from sulfate solution Vasyliiev, G., Vorobyova, V., Ushchapovskiy, D., Liniucheva, O. Journal of Electrochemical Science and Engineering, 2022, 12(3), pp. 557–563. DOI10.5599/jese.1352
6. Physicochemical properties of Tin (IV) oxide synthesized by different methods and from different precursors Dontsova, T., Nahirniak, S., Linyucheva, O., Applied Nanoscience (Switzerland), 2022, 12(4), pp. 1155–1168. DOI 10.1007/s13204-021-01775-x.
7. Electrodeposition of polyfunctional Ni coatings from deep eutectic solvent based on choline chloride and lactic acid Ushchapovskiy, D., Vorobyova, V., Vasyliiev, G., Liniucheva, O. Journal of Electrochemical Science and Engineering, 2022, 12(5), pp. 1025–1039. DOI 10.5599/jese.1451
8. Kosohin, O., Matvieiev, O., Linyucheva, O. (2022). Hydrated antimonite acid as a solid electrolyte. / Materials Today: Proceedings, 50, P. 521-523. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.11.307>.
9. Klymenko, A.V., Kovalenko, S.Y., Polishko, G.O., ...Buket, O.I., Shapiro, O.A. Corrosion Resistance of AISI 310s Stainless Steel in Lead Melt at a Temperature of 450°C - Materials Science, 2023, 58(5), pp. 591–596 (Q3) DOI 10.1007/s11003-023-00703-4
10. Application of Low-Pressure Reverse Osmosis Membranes for Drinking Water Softening Gomelya, M., Shabliy, T., Radovenchuk, I., Vakulenko, A. - Ecological Engineering and Environmental Technology, 2023, 24(5), pp. 154–162. DOI 10.12912/27197050/165897<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85162894285&origin=resultslist>

11. Electrochemical Purification of Oil-Containing Shipping Waters Vozniuk, M., Shabliy, T., Gomelya, M., Sirenko, L., Sidorov, D. *Journal of Ecological Engineering*, 2023, 24(7), pp. 246–253. (Q2) DOI 10.12911/22998993/164754 <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85160285421&origin=resultslist>
12. Low waste technology for the removal of nitrates from water Trus, I., Gomelya, M., Halysh, V., ...Benatov, D., Zaitsev, H. *Archives of Environmental Protection*, 2023, 49(1), pp. 74–78. (Q2) DOI 10.24425/aep.2023.144739 <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85152696473&origin=resultslist>
13. Establishing a dependence of the efficiency of lowpressure reverse osmotic membranes on the level of water mineralization Gomelya, M., Vakulenko, A., Makarenko, I., Shabliy, T. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2022, 4(10-118), pp. 14–23. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2022.263367>
14. Efficiency of reverse osmosis and ion exchange in water purification from nitrates Gomelya, M., Shabliy, T., Makarenko, I., Vakulenko, A. *Journal of Ecological Engineering*, 2022, 23(10), pp. 172–180 DOI: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2022.263367>
15. LOW-WASTE TECHNOLOGY OF WATER PURIFICATION FROM NITRATES ON HIGHLY BASIC ANION EXCHANGE RESIN Trus, I., Gomelya, M. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 2022, 57(4), pp. 765–772. <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85131412388&origin=resultslist>
16. Development of New Water Deoxidization Systems for Heat and Power Plants Shabliy, T., Gomelya, M., Pohrebennyk, V., Ivanenko, O., Nosachova, Y. *Journal of Ecological Engineering*, 2022, Volume 23, Issue 1, P. 193 – 205. DOI 10.12911/22998993/143941 <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85122268104&origin=resultslist>
17. Olga Linyucheva, Katherine Pershina Correlation of the surface structure of the RuO₂/Ti AND TiO₂ /Ti films with electrochemical impedance data. *Ukrainian Chemistry Journal* , 88 № 8 (2022), pp. 97-105. (Категорія Б) <https://doi.org/10.33609/2708-129X.88.08.2022.97-105>
18. Vasyl Pekhnyo, Anatoliy Omel'chuk , Olga Linyucheva Scientific electrochemical school of Kyiv - *Ukrainian Chemistry Journal*, Vol. 88 № 6, (2022) pp. (Категорія Б) 71-101. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.88.06.2022.71-101>
19. Забалуєв А., Ущাপовський Д., Васильєв Г., Лінючева О., Воробйова В. Вплив складу електроліту та природи розчинника на фізико-механічні властивості гальванічних покриттів на основі нікелю. - *Технічні науки та технології* - № 3(33), 2023, 170-179.
20. Дробязко А.А., Лінючева О.В., Бик М.В. Отримання та дослідження властивостей оптичних чорних покриттів на алюмінієвих сплавах Obtainig and study an optical properties of black coatings on aluminum alloys. «Вчені записки Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки» 2023, Том 34 (73) № 5 ,Ю С. 334-339. (Категорія Б) DOI <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2023.5/51>
21. Ущাপовський Д. Ю., Лінючева О. В., Кушмирук А. І., Редько Р. М., Підвашецький Г. Ю. Порівняльне дослідження корозійної активності блискучих та матових нікелевих покриттів у розчинах і парі оцтової кислоти // *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. – 2022. – Т.58, № 27. С. 105 – 113. (Категорія А). <http://pcmm.ipm.lviv.ua/pcmm-2022-4u.pdf>
22. Воробйова В., Васильєв Г., Трус І., Лінючева О., 2022. Визначення електрохімічних властивостей природних іонних рідин нового покоління. *Технічні науки та технології*, (2 (28)), pp.88-95. [https://doi.org/10.25140/2411-5363-2022-2\(28\)-88-95](https://doi.org/10.25140/2411-5363-2022-2(28)-88-95) (Категорія Б)
23. Воробйова В., Васильєв Г., Трус І., Лінючева О. Визначення електрохімічних властивостей природних іонних рідин нового покоління - *Технічні науки та технології : науковий журнал / Національний університет «Чернігівська політехніка»*. – Чернігів : НУ «Чернігівська політехніка», 2022. – № 2(22)88-95. (Категорія Б) DOI: [10.25140/2411-5363-2022-2\(28\)-88-95](https://doi.org/10.25140/2411-5363-2022-2(28)-88-95).

24. [D. Uschapovskyi, O. V. Linyucheva, G. Vasiliev, T. Kurochenko](https://researcher.life/journal/kpi-science-news/26479) Corrosion resistance of galvanic nickel deposits and electrochemical activity of their corrosion products - KPI Science News - Dec 2022 <https://researcher.life/journal/kpi-science-news/26479>
 25. Ущাপовський Д.Ю., Лінючева О.В., Кушмирук А.І., Редько Р.М., Підвашецький Г.Ю. Порівняльне дослідження корозійної активності блискучих та матових нікелевих покриттів у розчинах і парі оцтової кислоти // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2022. – Т.58, № 4, С. 105 – 113. <http://pcmm.ipm.lviv.ua/pcmm-2022-4u.pdf>
 26. Д.В. Павленко, О.В. Косогін, А.І. Кушмирук МЕДІАТОРНІ СИСТЕМИ, ПРИДАТНІ ДЛЯ ВИКОРИСТАННЯ В ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМАХ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ВІДНОВНИХ ГАЗІВ. МІЖДИСЦИПЛІНАРНІ НАУКОВІ ДОСЛІДЖЕННЯ В РЕАЛІЯХ СЬОГОДЕННЯ: матеріали науково-практичної конференції. м. Вінниця, 25-26 листопада 2022 р.91-95. Отримано сертифікат конференції.<https://molodyivchenyi.ua/omp/index.php/conference/catalog/view/21/409/831-1>
 27. [Букет О.І., Бутенко О.С., Лінючева О.В.](https://eu-conf.com/wp-content/uploads/2023/02/Priority-directions-of-science-development) ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНИЙ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СЕНСОР КИСНЮ ДЛЯ ВОДНОГО СЕРЕДОВИЩА The V International Scientific and Practical Conference «Priority directions of science development», February 06 – 08, Hamburg, Germany. Отримано сертифікат конференції.<https://eu-conf.com/wp-content/uploads/2023/02/Priority-directions-of-science-development>
 28. Drobiazko AA, [Linyucheva OV](https://eu-conf.com/wp-content/uploads/2023/02/Priority-directions-of-science-development.pdfce-development.pdf), Byk MV. MIRROR COATINGS FOR OPTICAL DEVICES. V International Scientific and Practical Conference “Priority directions of science development ”, February 06 – 08, Germany, Hamburg, 2023, P. 307-309. Отримано сертифікат конференції. <https://eu-conf.com/wp-content/uploads/2023/02/Priority-directions-of-science-development.pdfce-development.pdf>
 29. Bondar AS, [Linyucheva OV](https://eu-conf.com/wp-content/uploads/2023/02/Priority-directions-of-science-development.pdf), Byk MV. COULOMBIC EFFICIENCY OF THE NEGATIVE ELECTRODE OF AN ALL-IRON REDOX FLOW BATTERY. V International Scientific and Practical Conference «Priority directions of science development». February 06 – 08, Germany, Hamburg , 2023. P. 302-306. Отримано сертифікат конференції. <https://eu-conf.com/wp-content/uploads/2023/02/Priority-directions-of-science-development.pdf>
 30. Лабзова О.О., Бутенко О.С., [Букет О.І.](https://eu-conf.com/wp-content/uploads/2023/04/Prospects-for-the-development-of-science-and-the-environment.pdf) ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА СВИНЦЕВОГО АНОДА СЕНСОРА РОЗЧИНЕНОГО У ВОДІ КИСНЮ The XIV International Scientific and Practical Conference «Prospects for the development of science and the environment», April 10 – 12, Helsinki, Finland. P. 65-66. Отримано сертифікат конференції. <https://eu-conf.com/wp-content/uploads/2023/04/Prospects-for-the-development-of-science-and-the-environment.pdf>
13. Ключові слова до розробки: сенсор оксиду азоту (II), кулонометричний дозатор, моніторинг оксиду азоту зворотним редокс-методом, безталонний метод вимірюванням, роздільна здатність, селективність.