

УДК 681.2:621.35

DOI 10.22213/2410-9304-2018-3-52-57

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ БИПОЛЯРНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ИЗМЕРИТЕЛЬНОГО И ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ

*В. А. Руденко*, кандидат химических наук, доцент,  
Ижевская государственная сельскохозяйственная академия, Ижевск, Россия

*Электрохимическая биполярная поляризация твердотельного электрода реализуется в случае специальной схемы включения электродов, когда в электрохимической ячейке между двумя электродами, подключенными к источнику электрического тока, помещают электрод, не имеющий с внешней цепью электрического контакта. При протекании тока между первой парой электродов силовые линии тока взаимодействуют с третьим электродом, вызывая в нем «наведенную» поляризацию. Это явление использовано здесь для разработки измерительной техники.*

*Наиболее эффективно оно для разработки схемы полярографа с твердотельным электродом. Предложенная в статье схема полярографа включает две электрохимические ячейки: полярографическую и электрохимическую. В первой смонтирован проволочный платиновый электрод, поляризуемый биполярно. Он оснащен подвижным контактом для измерения текущего значения потенциала, во второй – рабочий электрод и электрод сравнения. Потенциал, измеренный на проволочном электроде, подается на вход потенциостата. На выходе потенциостата синхронно формируется токовый сигнал. Ток с выхода потенциостата пропускается через рабочий электрод так, чтобы величина потенциала рабочего электрода совпала с потенциалом проволочного электрода в точке касания его подвижным контактом.*

*Предложено также устройство для количественного измерения сквозной пористости гальванических катодных покрытий. Калибровочная зависимость связывает результаты контактного измерения пористости и силы тока коррозии, протекающего в микрогальванических парах в порах покрытия. Потенциал корродирующего в стационарных условиях исследуемого образца подается на вход потенциостата, ток на его выходе соответствует плотности тока коррозии детали.*

*Далее рассматривается устройство для детоксикации организма и лечения путем электрохимического синтеза натрия гипохлорита и элементарного водорода в токе крови непосредственно в кровеносном сосуде из компонентов, входящих в состав крови, на поверхности проволочного электрода, введенного в кровеносный сосуд и поляризуемого при помощи пары накладных электродов.*

**Ключевые слова:** биполярная поляризация, электрохимическое окисление, кровь, детоксикация, сквозная пористость, коррозионные процессы в порах покрытия.

### Введение

Рассматриваются различные варианты применения возможностей особого вида поляризации металлического электрода в отсутствие прямого электрического контакта с источником тока.

Технология биполярного электролиза широко применяется в условиях многотоннажного электрохимического синтеза. Например, в производстве водорода и тяжелой воды электролизом раствора щелочи в электролизерах фильтр-прессного типа [1]. Раствор в герметичном корпусе разделен множеством вертикальных плоскостепенных электродов, изолированных друг от друга. Поляризация возникает на поверхности пластин при протекании тока через раствор электролита, контактирующего с парой крайних электродов, подключенных к источнику тока. Однако в приборостроении этот метод пока не нашел практического применения. Ниже рассматриваются несколько возможных вариантов такого применения.

### Полярограф с протяженным проволочным электродом

Полярографический анализ широко используется в современных лабораториях и отличается

способностью одновременно определять концентрацию всех веществ, входящих в состав раствора. Однако метод экологически опасен, поскольку связан с необходимостью использования металлической ртути.

В предлагаемом материале представлено устройство для полярографического анализа состава растворов, исключаяющее ее применение. Измеряют силу тока в точках, отвечающих потенциалам электрохимически активных ионов в растворе, взаимодействующих с отдельными участками платинового электрода. В рабочем растворе электрод поляризуется до потенциала, равного потенциалу в данной точке платинового электрода, биполярно поляризуемого в другой ячейке. Измерительный электрод расположен параллельно поверхности раствора и поляризуется током, протекающим между электродами, расположенными по обе стороны первого электрода. В результате на участках электрода, обращенных к этим дополнительным электродам, возникают различные по знаку потенциалы. Поскольку в качестве измерительного электрода использован проволочный электрод, то наведенный потенциал равномерно

распределяется вдоль оси проволоки. Этот элемент использован как активный элемент аналитического прибора, позволяющего путем построения диаграммы ток – потенциал определять состав раствора.

*Описание устройства.* Устройство для измерения распределения потенциалов и тока по длине платинового проволочного электрода содержит экспериментальную ячейку 2 (рис. 1), включающую исследуемый электрод 7, и электрохимическую ячейку 1, содержащую рабочий электрод 10 и вспомогательный 11 электроды. Ячейки

соединены солевым мостиком 13. Во второй ячейке размещен исследуемый электрод 7, оснащенный устройством для равномерного перемещения электрода сравнения ( $x_{c.э}$ ) 9 по его поверхности.

Электрод сравнения 9 подключен к клемме «электрод сравнения» на входе потенциостата. В электрохимической ячейке 1 смонтирован электрод сравнения 12, соединенный с вольтметром 4. Самописец 6 регистрирует потенциал рабочего электрода 10; самописец 5 регистрирует силу тока его поляризации [2].

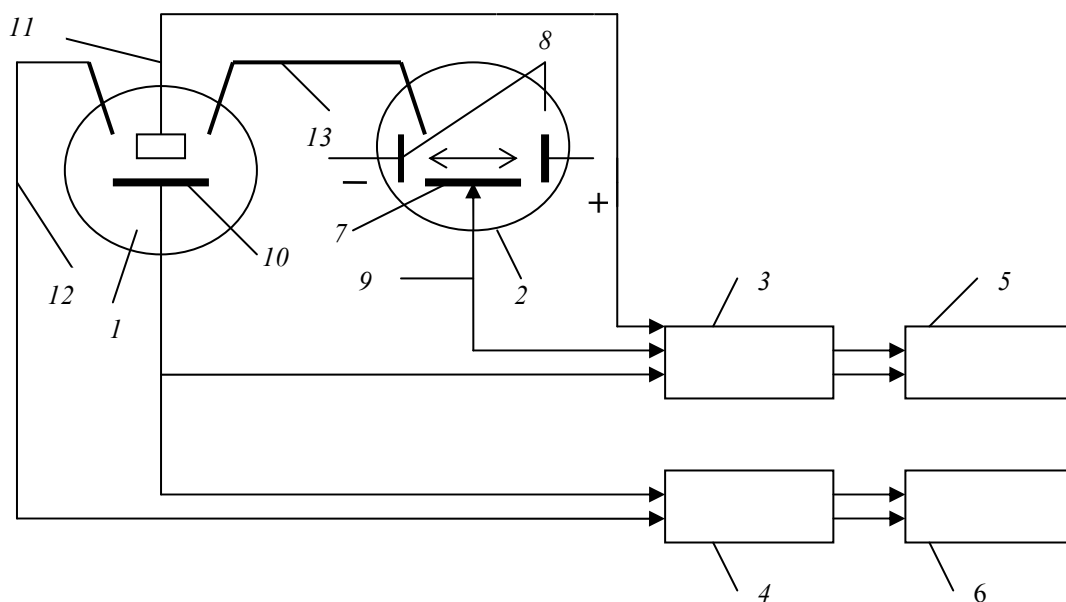


Рис. 1. Описание устройства: 1 – электрохимическая ячейка; 2 – экспериментальная ячейка; 3 – потенциостат; 4 – вольтметр; 5 и 6 – самописцы; 7 – протяженный платиновый (исследуемый) электрод; 8 – дополнительные электроды; 9 – электрод сравнения; 10 – платиновый электрод; 11 – вспомогательный платиновый электрод; 12 – хлорсеребряный электрод; 13 – солевой мостик. Электрод 10 подключен к входу потенциостата «рабочий электрод»; 11 – к входу «вспомогательный электрод»; 9 – к входу «электрод сравнения»

В процессе измерения платиновый проволочный электрод 7 натянут горизонтально в исследуемом растворе вблизи его поверхности и поляризуется по биполярной схеме. Поляризация осуществляется с помощью двух электродов 8, смонтированных у концов электрода 7.

Вдоль поверхности проволочного электрода скользит своим капилляром электрод сравнения 9.

Ток через электрод 7 в точке касания его электродом 9 соответствует скорости электрохимического процесса, установившегося в этой точке при данном потенциале. Электрод 9 подключен к клемме «электрод сравнения» на входе потенциостата. Видно, что электрод 7 работает как электрод сравнения.

Потенциостат работает в режиме поддержания величины потенциала электрода 10 равным потенциалу, измеряемому электродом 9. Тогда

плотность тока поляризации электрода 10 потенциостатом до заданного потенциала будет соответствовать плотности тока, протекающего в точке касания поверхности электрода 7 электродом 9. Потенциал электрода 7 в точке касания его электродом 9 равен потенциалу электрода 10, формируемому током поляризации на выходе потенциостата. Тогда и ток поляризации электрода 10 в данный момент соответствует плотности тока в точке касания электрода 7 электродом 9.

Самописец 5 регистрирует ток поляризации на выходе потенциостата. Потенциал в этой точке регистрируется вольтметром 4 и самописцем 6. Такая схема измерения позволяет получить график потенциал – сила тока (полярограмму процессов).

Полярнограф полезен для изучения процессов, протекающих в водных растворах органических и неорганических соединений [3, 4].

#### **Прибор для количественного измерения пористости гальванических покрытий**

Большинство металлических покрытий склонны формировать слои с повышенной сквозной пористостью. Покрытие с повышенной электрохимической устойчивостью в сравнении с устойчивостью металла основы при этом под воздействием агрессивной атмосферы теряют свою защитную способность, что приводит к коррозионному разрушению основы в порах покрытия. Важно проводить количественные измерения сквозной пористости гальванических покрытий. В большей степени это относится к хромовым покрытиям, поскольку их пористость связана со склонностью хрома к самопроизвольному растрескиванию. Особенно важно измерять пористость покрытия в труднодоступных местах деталей.

В порах пористого покрытия работают микрогальванические элементы. Протекающий в порах покрытия ток поляризует покрытие. Чем больше сила тока в порах, тем сильнее электрохимический потенциал поверхности смещается к потенциалу металла основы. В. А. Руденок и соавторы предложили методику измерения защитной способности покрытий потенциостатическим методом.

*Описание прибора.* В соответствии с предложенной методикой разработан прибор для количественного измерения пористости покрытий. Основным узлом прибора для количественного измерения сквозной пористости является широко используемое в электрохимических измерениях устройство «Потенциостат» [5]. Предлагаемый в данном материале прибор для измерения сквозной пористости содержит два блока: блок измерения и блок управления. Блок измерения включает два элемента – исследуемую деталь и электрохимическую ячейку. Второй блок – потенциостат с функцией поддержания потенциала рабочего электрода в электрохимической ячейке равным потенциалу металла покрытия.

**Разработка прибора.** Проводили измерения характеристик покрытия на внутренней поверхности цилиндрической корпусной детали. Деталь в вертикальном положении заполняли измерительным раствором. У верхнего среза корпуса крепили электрохимическую ячейку, заполненную тем же раствором, и размещали в ней хромовый и платиновый электроды. Деталь подключали к клемме «электрод сравнения» на

входе потенциостата. Хромовый электрод подключали к клемме «рабочий электрод», а платиновый – к клемме «электрод сравнения». Тем самым на вход потенциостата подавали разность потенциалов исследуемой корпусной детали и рабочего хромового электрода. Потенциостат поддерживал на выходе ток между хромовым и вспомогательным электродами такой силы и полярности, чтобы разность подаваемых на вход потенциалов поддерживалась равной нулю. Следовательно, величиной потенциала поляризации рабочего хромового электрода управляет потенциал, самопроизвольно [6] устанавливающийся на внутренней хромированной поверхности корпусной детали. А величина потенциала хромовой поверхности детали определяется плотностью тока коррозии, самопроизвольно устанавливающегося в порах хрома в результате работы короткозамкнутой микрогальванической пары стальная основа – хромовое покрытие. Площадь рабочего электрода  $1 \text{ см}^2$ , поэтому сила тока его поляризации до потенциала исследуемой детали численно равна плотности тока коррозии в порах исследуемого покрытия.

Изменение тока во времени фиксируется на экране компьютера, соединенного с потенциостатом. Экспоненциальный начальный участок графика отражает процесс активирования железа на дне поры под влиянием коррозионного раствора. Затем ток выходит на участок насыщения, что характеризует установление равновесия между скоростью диффузии кислорода и скоростью вывода из канала поры продуктов коррозии. Ток на этом участке принимается как плотность тока коррозии основы на дне поры.

Очевидно, задача количественного измерения пористости сводится к установлению связи между измеренной плотностью тока коррозии и реальной площадью пор данного покрытия. Следовательно, необходимо построить калибровочную кривую зависимости плотности тока коррозии железной основы от площади поверхности пор. Калибровочную кривую строили с использованием стальных пластин с хромовым покрытием на них с различной пористостью. Площадь пор в покрытии определяли стандартным методом наложения фильтровальной бумаги. На фильтровальной бумаге проявлялись следы взаимодействия индикатора с ионами железа, совпадающие с площадью сечения пор. Их общую площадь определяли сканированием сухого листа с дальнейшей обработкой скана при помощи разработанной нами программы. Программа позволяет измерить суммарную долю

поверхности пятен в покрытии. Далее измеряли плотность тока коррозии каждой пластины. Полученные данные использовали для построения диаграммы плотность тока – пористость.

### Использование биполярной поляризации для капиллярного электролиза в потоке электролита

Моноксигенная система печени человека удаляет из организма токсичные вещества путем их окисления молекулярным кислородом, катализируемым специальным детоксицирующим ферментом – цитохромом Р – 450 [7, 8]. При электролизе крови в электрохимической ячейке синтезируются продукты, разрушающие бактерии и их токсины [9]. Однако при электролизе форменные элементы крови адсорбируются поверхностью металлического электрода и электропроводность системы снижается до нуля. Электролиз прекращается.

Описываемое устройство моделирует детоксицирующие функции печени в процессе прямого электрохимического окисления крови внутри кровеносного сосуда. Авторам [10] впервые удалось обойти проблему налипания форменных элементов крови на поверхность электродов [11, 12] путем проведения электролиза в токе крови внутри кровеносного сосуда. Прямое электрохимическое окисление крови осуществляют ее электролизом непосредственно в кровеносном сосуде биполярной поляризацией электрода. При биполярной поляризации проволочного электрода на одном из его концов (аноде) потенциал поляризации соответствует процессу окисления хлора с образованием гипохлорита, а на втором (катоде) – потенциалу восстановления иона водорода до молекулярного водорода.

Воздействие гипохлорита испытано с положительным эффектом на кроликах и телятах при стафилококковой инфекции и пневмонии, и методика внедрена в одной из ветеринарных клиник при лечении кожных заболеваний у собак. Широкое использование описанной методики позволит исключить использование антибиотиков в лечебной практике. Известно также, что введение водорода в кровь снижает некрологический эффект в присутствии препаратов химиотерапии при онкологических заболеваниях, не снижая при этом их лечебного эффекта [13]. Схема устройства, позволяющего получать в крови либо только водород, либо только гипохлорит, представлена на рис. 2.

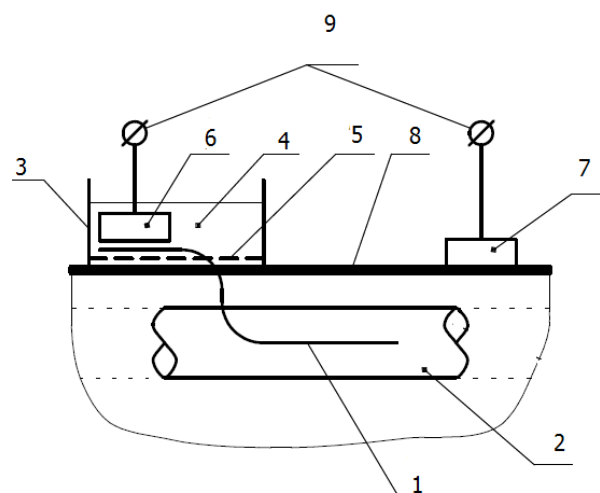


Рис. 2. Схема прямого электрохимического окисления крови, позволяющая синтезировать в токе крови либо только гипохлорит, либо только водород (пат. № 2566199)

Проволочный электрод 1 поляризуется по биполярной схеме с помощью накладных электродов 9 так, что один его конец поляризован катодно, а второй конец – анодно. При этом на поверхности одной части проволочного электрода 1 протекают процессы окисления, а на второй его части – процессы восстановления. В зависимости от полярности электрода 7 на конце проволочного электрода 1, погруженного в кровь, в кровеносном сосуде 2 будет протекать либо процесс окисления иона хлора, входящего в состав плазмы крови, с образованием гипохлорит-иона, либо будет протекать процесс восстановления молекул воды с образованием элементарного водорода.

Соответственно, противоположные электродные процессы будут протекать в накладном сосуде 3 на поверхности той части электрода 1, которая погружена в раствор 4. Раствор 4 электрически соединен с кожным покровом 8 через пористую диафрагму 5. Накладной электрод 7 контактирует с поверхностью кожи 8, а погруженной электрод 6 с раствором 4 внутри накладного сосуда 3.

Следовательно, условия работы электрода 1 моделируют условия работы биполярного электрода, разделенного двойной диафрагмой 5 и 8, исключающей проникновение продуктов электролиза из одного электродного пространства в другое. Такая схема электролиза позволяет синтезировать в токе крови либо только гипохлорит-ион, либо только элементарный водород.

## Выводы

Впервые разработаны и испытаны: полярограф с твердотельным протяженным электродом; прибор для количественного измерения пористости гальванического покрытия в труднодоступных местах реальной детали, прибор может быть полезным при разработке и проектировании изделий, содержащих конструктивные элементы с гальваническим покрытием; устройство для прямого электрохимического окисления крови внутри кровеносного сосуда.

## Библиографические ссылки

1. Прикладная электрохимия / Н. П. Федотьев и др. Л.: Химия, 1967. С. 346–351.
2. Пат. № 1356726 МПК G01N27/416. Способ измерения скорости коррозии основы в порах катодного гальванического покрытия / Руденок В. А., Бахчисарайцян Н. Г., Кругликов С. С. № 19863895907; заявл. 15.05.1986; опубл. 30.03.1990, бюл. № 12.
3. Коррозионностойкие гальванические покрытия на титане / К. Н. Елистратова, К. Н. Смирнов, Н. С. Григорян, В. И. Харламов // Гальванотехника и обработка поверхности. 2008. Т. XVI, № 3. С. 24–29.
4. Касаткин В. Э., Солодкова Л. Н., Кондрашов Ю. В. Потенциостаты серии IPC. Практика применения в электрохимических методах исследования. Ч. 1. Анализатор органических добавок «Кориан-3» // Гальванотехника и обработка поверхности. 2011. Т. 19. № 2. С. 27–34.
5. Солодкова Л. Н., Кудрявцев В. Н. Способ определения органических добавок и эффективности их действия при электроосаждении цинка из цинканных электролитов // Гальванотехника и обработка поверхности. 1993. Т. 2, № 2. С. 46–51.
6. Руденок В. А. Способ измерения распределения потенциалов и интенсивности протекающих процессов по длине исследуемого электрода, и устройство для его реализации // Патент России № 2599161, 2015, бюл. № 32.
7. Петросян Э. А. Патогенетические принципы и обоснование лечения гнойной хирургической инфекции методом непрямого электрохимического окисления: автореф. ... д-ра мед. наук. Л., 1991.
8. Удаление токсинов из организма с помощью электрохимического окисления / Ю. Б. Васильев, В. И. Сергиенко, В. А. Гринберг, А. К. Мартынов // Вопросы медицинской химии. 1991. № 37 (2). С. 74–78.
9. Yao S. J., Wolfson S. K. Patent USA № 3878564. 22.04.1975.
10. Способ детоксикации организма и устройство для осуществления способа: пат. 2229300 Рос. Федерация, МПК 7A61K 33/14 / Руденок В. А., Марасинская Е. И., Закомырдин А. А.; заявитель и патентообладатель авторы. № 2002120848/14; заявл. 30.07.2002, опубл. 27.5.2004, бюл. № 15. 5 с.
11. Сергиенко В. И., Мартынов А. К., Хапилов Н. А. А. с. 1074493 СССР// Бюл. 1984. № 7.

12. Васильев Ю. Б., Гринберг В. А., Гусева Е. К., Чечков А. А. // Электрохимия. 1986. Т. 22.

13. Naomi Nakashima - Kamimura. Molecular hydrogen alleviates nephrotoxicity induced by an anti-cancer drug cisplatin without compromising anti-tumor in mice. / Cancer Chemotherapy and Pharmacology/ Naomi Nakashima-Kamimura, Takashi Mori, Ikuroh Ohsawa, Sadamitsu Asoh, Shigeo Ohta// Cancer Chemotherapy and Pharmacology/ – September 2009, Volume 64, Issue 4, pp 753 – 761.

## References

1. Fedot'ev N. P. *Prikladnaja jelektrohimiya*. [Applied electrochemistry]. Leningrad, Himija, 1967, pp. 346–351 (in Russ).
2. Rudenok V. A., Bahchisarajc'jan N. G., Kругликов S. S. Patent Ru 1356726, 30.03.1990.
3. Elistratova K. N., Smimov K. N., Grigorjan N. S., Harlamov V. I. [Corrosion-resistant galvanic coatings on titanium]. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverhnosti* [Electroplating and surface treatment]. 2008, vol. 16, no. 3, pp. 24–29 (in Russ).
4. Kasatkin V. Je., Solodkova L. N., Kondrashov Ju. V. [Potentiostats of the IPC series. Practice of application in electrochemical methods of research]. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverhnosti* [Electroplating and surface treatment]. 2011, vol. 19, no. 2, pp. 27–34 (in Russ).
5. Solodkova L. N., Kudrjavcev V. N. [Method for the determination of organic additives and their effectiveness in the electroplating of zinc from zincate electrolytes]. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverhnost*. [Electroplating and surface treatment]. 1993, vol. 2, no. 2, pp. 46–51 (in Russ).
6. Rudenok V. A. Patent Ru 2599161, 2015.
7. Petrosjan Je. A. *Patogeneticheskie principy i obosnovanie lechenija gnojnoj hirurgicheskoj infekcii metodom neprjamoego jelektrohimicheskogo okislenija* [Pathogenetic principles and rationale for the treatment of purulent surgical infection by indirect electrochemical oxidation] (DSc thesis). Leningrad, 1991 (in Russ).
8. Vasil'ev Ju. B., Sergienko V.I., Grinberg V. A., Martynov A.K. [Removal of toxins from the body by electrochemical oxidation]. *Voprosy medicinskoj himii* [Problems of medical chemistry], 1991, vol. 37 (2), pp. 74–78(in Russ).
9. Yao S. J., Wolfson S. K. Patent USA 3878564. 22.04.1975.
10. Rudenok V. A., Marasinskaja E. I., Zakomyrdin A. A. Patent Ru 2229300, 30.07. 2002.
11. Sergienko V. I., Martynov A. K., Hapilov N. A. Patent Ru 1074493, 1984.
12. Vasil'ev Ju. B., Grinberg V. A., Guseva E. K., Chechkov A. A. *Jelektrohimiya*. [Electrochemistry]. 1986. Vol. 22.
13. Naomi Nakashima - Kamimura. Molecular hydrogen alleviates nephrotoxicity induced by an anti-cancer drug cisplatin without compromising anti-tumor in mice./ Cancer Chemotherapy and Pharmacology/ Naomi Nakashima-Kamimura, Takashi Mori, Ikuroh Ohsawa, Sadamitsu Asoh, Shigeo Ohta// Cancer Chi-

motherapy and Pharmacology/ - September 2009, Vol. 64, Issue 4, pp. 753-761.

\*\*\*

### The Use of a Bipolar Electrochemical Polarization for the Development of Measuring and Process Equipment

V. A. Rudenok, PhD in Chemistry, Associate Professor, Izhevsk State Agricultural Academy

*Electrochemical bipolar polarization of a solid-state electrode is realized in the case of a special electrode switching circuit, when an electrode without an external electrical contact is placed in the electrochemical cell between two electrodes connected to an electric current source. When the current flows between the first pair of electrodes, the power lines of the current interact with the third electrode, causing it to "induced" polarization. This phenomenon is used here for the development of measurement technology.*

*It is most effective for the development of a polarograph scheme with a solid-state electrode. The polarograph scheme proposed in the paper includes two electrochemical cells: polarographic and electrochemical. In the first one, a wire platinum electrode is mounted which is bipolar polarized. It is equipped with a movable contact to measure the current value of the potential. The second cell involves the working electrode and the reference electrode. The potential measured on the wire electrode is fed to the potentiostat input. At the output of the potentiostat, a current signal is synchronously generated. The current from the potentiostat output is passed through the working electrode so that the value of the working electrode potential coincides with the potential of the wire electrode at the point of contact with its movable contact.*

*A device for quantitative measurement of through porosity of galvanic cathode coatings is also proposed. The calibration dependence links the results of the contact measurements of porosity and current corrosion flowing in microgalvanic vapor in the pores of the coating. The potential of the corroding in stationary conditions of the test sample is fed to the potentiostat input, the current at its output corresponds to the corrosion current density of the part.*

*Next, we consider a device for detoxification of the body and treatment by electrochemical synthesis of sodium hypochlorite and elemental hydrogen in the blood stream directly in the blood vessel of the components that make up the blood, on the surface of the wire electrode introduced into the blood vessel, and polarized by a pair of overhead electrodes.*

**Keywords:** bipolar electrochemical polarization, electrochemical oxidation; blood detoxification; end-to-end porosity, microgalvanic elements, corrosion fundamentals in the pores of the coating.

Получено: 24.07.18