



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 116728

(13) U

(51) МПК

G01N 21/25 (2006.01)

G01N 21/33 (2006.01)

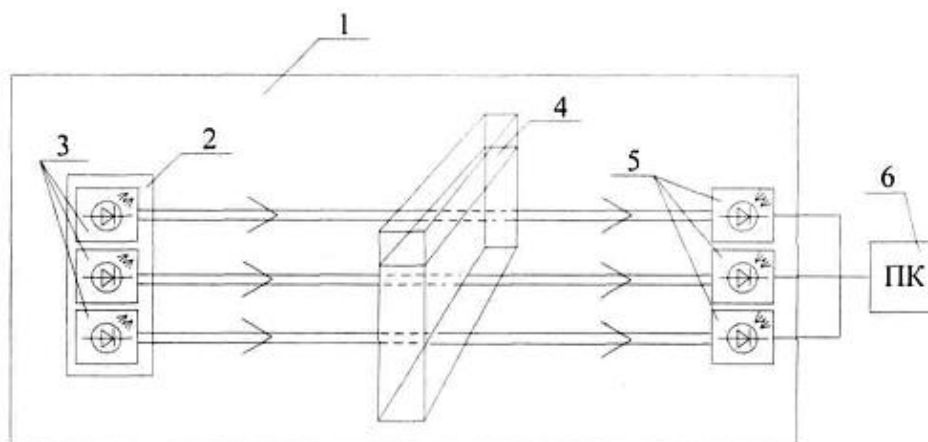
G01N 33/18 (2006.01)

C02F 103/00 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО  
ЕКОНОМІЧНОГО  
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ****(21)** Номер заявки: **а 2014 12883****(22)** Дата подання заявки: **01.12.2014****(24)** Дата, з якої є чинними  
права на корисну  
модель: **12.06.2017****(41)** Публікація відомостей **26.10.2015**, Бюл.№ 20  
про заявку:**(46)** Публікація відомостей **12.06.2017**, Бюл.№ 11  
про видачу патенту:**(72)** Винахідник(и):**Гончарук Владислав Володимирович (UA),  
Таранов Віктор Васильович (UA),  
Курлянцева Аліна Юріївна (UA)****(73)** Власник(и):**ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ  
ВОДИ ІМ. А.В. ДУМАНСЬКОГО  
НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК  
УКРАЇНИ,  
б-р Вернадського, 42, м. Київ-142, 03680  
(UA)****(74)** Представник:**Дроздович Сергій Васильович, реєстр.  
№7****(54) ПРИСТРІЙ ДЛЯ ФОТОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ НІТРАТІВ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ****(57) Реферат:**

Пристрій для фотометричного визначення нітратів у водних розчинах містить корпус з установленими всередині модулем, обладнаним не менш ніж трьома УФ-світлодіодами, кюветою та фотодіодом. Кювета встановлена перпендикулярно щодо оптичної осі, конструктивно виконана проточною герметичною та обладнана вікнами, розміщеними на одній осі, перпендикулярно оптичній осі.

**Фиг. 1****UA 116728 U**



Корисна модель належить до фотометричних методів дослідження водних розчинів, зокрема до пристроїв з використанням ультрафіолетового випромінювання, і може бути використана для експрес-визначення концентрації нітратів у природних водах, контролю процесів водоочистки та для наукових досліджень.

Відомий пристрій для визначення нітратів у морських екосистемах (Каплуненко Д.Д. Измерение содержания нитратов в северо-западной части Японского моря с использованием компактного спектрофотометра / Д.Д. Каплуненко, В.Б. Лобанов, П.Я. Тищенко, А.Ю. Лазарюк, В.И. Звалинский // Подводные исследования и роботехника. - 2012. - № 1(13). - С. 68-73) [1].

Пристрій (MBARI-ISUS V3) [1] для визначення нітратів у морських екосистемах містить джерело УФ-світла, чутливий датчик з оптичним зворотнім зв'язком, спектрометр з високою роздільною здатністю, вимірювальну комірку та контролер з достатньо великим об'ємом пам'яті для реєстрації результатів.

Робота пристрою полягає в наступному. Аналізовану пробу води поміщають у вимірювальну комірку, опромінюють УФ-світлом дейтерієвої лампи за допомогою оптичних волокон у діапазоні довжин хвиль 200-240 нм. Проходячи через зразок води, промінь світла відбивається від дзеркала комірки і, знову проходячи через об'єм води, повертається на друге оптичне волокно та направляється на спектрограф. Розкладене у спектр світло попадає на екран з набором великої кількості фотодіодів, кожний з яких відповідає певній довжині хвилі. Скапування за спектром відбувається послідовним опитуванням фотодіодів. Для компенсації можливих змін інтенсивності джерела світла передбачений промінь порівняння з окремим датчиком. В подальшому відбувається комп'ютерна обробка сигналу виміру і сигналу порівняння.

Реалізація відомого пристрою [1] для визначення нітратів дозволяє визначати концентрацію нітратів від 0,5 мкМ (0,031 мг/дм<sup>3</sup>) до 200 мкМ (12,4 мг/дм<sup>3</sup>) з точністю до  $\pm 2$  мкМ (0,124 мг/дм<sup>3</sup>).

Відомо, що, якщо концентрація солей у аналізованій пробі досить висока, то дейтерієва лампа не забезпечує повної кореляції неспецифічного поглинання, що і обумовлює необхідність використання хімічних способів модифікації аналізованої проби (Венкатараман К. Аналитическая химия синтетических красителей / К. Венкатараман. - Ленинград: Химия, 1979. - 576 с.). [2]

Таким чином, відомий пристрій [1] забезпечує ефективне визначення нітратів тільки при невеликій концентрації солей у водних розчинах, що обмежує галузь його використання.

Найбільш близьким аналогом до корисної моделі за технічною суттю і результатом, що досягається, є пристрій для визначення нітратів у питній воді (UA, патент 101854, МПК G01N 21/25 (2006.01), G01N 21/33 (2006.01), опубл. 13.05.2013, Бюл. № 9). [3]

Як пристрій для визначення нітратів використовують реєструючий спектрофотометр SPECORD UV VIS, що містить модуль з джерелом УФ-випромінювання, який складається із дейтерієвої лампи та лампи накаливання, монохроматор з призмою із синтетичного кварцу, кювету, фотоприймач та самописець для реєстрації на листовому папері формату А4. Як фотоприймач використовують фотоелектронний помножувач.

Пристрій працює наступним чином. Визначення концентрації нітратів проводили як у прозорих модельних розчинах, так і у розчинах з підвищеною кольоровістю. Прозорі модельні розчини готували на дистильованій воді, змінюючи концентрацію нітрату. При цьому використовували попередньо висушений при 105 °С, KNO<sub>3</sub> (х.ч.). Модельні розчини з підвищеною кольоровістю (40 і 50°) готували, додаючи до розчинів з заданою концентрацією нітратів попередньо розраховану масу гумінових або фульвових кислот.

Для визначення нітратів беруть воду із вмістом останніх 0,5-15,0 мг/дм<sup>3</sup>. Попередньо готують аналізовану пробу. Для цього у ємкість місткістю 50 см<sup>3</sup> вносять 25 см<sup>3</sup> нітратвмісної води та  $(1,0-2,0) \cdot 10^{-3}$  М пероксидисульфату. Як пероксидисульфат використовують пероксидисульфат калію або пероксидисульфат натрію, або пероксидисульфат амонію. Створюють рН проби 2-3 і нагрівають до кипіння, кип'ятять 4-6 хв., додають етилового спирту в кількості 0,04-0,10 М, так що молярне співвідношення пероксидисульфату до етилового спирту становить 1:(40÷50) й продовжують кип'ятіння протягом 4-5 хв., охолоджують, переносять у мірну колбу місткістю 25 см<sup>3</sup>, доводять дистильованою водою до мітки і перемішують. Підготовлену пробу поміщають у кювету з товщиною шару 1 см і вимірюють оптичну густину розчину в ультрафіолетовому випромінюванні при довжинах хвиль 220 нм (A<sub>1</sub>), 230 нм (A<sub>2</sub>) і 240 нм (A<sub>3</sub>). Розраховують  $\Delta A$  за формулою:  $\Delta A = A_1 - 2,7A_2 + 1,78A_3$ . По величині  $\Delta A$  за градувальним графіком знаходять концентрацію нітратів у пробі.

Чутливість визначення концентрації нітратів за пристроєм [2] становить 0,5 мг/дм<sup>3</sup>, а відносна похибка - 10-2 %.

Згідно з нашими розрахунками, тривалість процесу визначення концентрації нітратів у водному розчині складає 40-50 хв.

Основними недоліками пристрою для визначення концентрації нітратів [3] є:

- досить велика тривалість самого вимірювання, що зумовлена як попередньою підготовкою аналізованої проби з підвищеною кольоровістю, так і послідовним вимірюванням оптичної густини аналізованої проби на спектрофотометрі в ультрафіолеті при трьох довжинах хвиль;

- вимірювання тільки в статичних умовах, що унеможливує здійснення своєчасного ефективного контролю за хімічними показниками якості води в процесі моніторингу.

В основу корисної моделі поставлена задача розробити пристрій для фотометричного визначення нітратів, конструктивне виконання якого забезпечило б суттєве зменшення тривалості процесу визначення концентрації нітратів з високою точністю у воді з підвищеною кольоровістю в динамічних умовах, тобто в процесі моніторингу водного середовища.

Поставлена задача вирішується тим, що запропонований пристрій для фотометричного визначення нітратів, що містить корпус з установленими всередині модулем з джерелом УФ-випромінювання, кюветою і фотоприймачем, в якому, згідно з корисною моделлю модуль обладнання не менш ніж трьома УФ-світлодіодами, а як фотоприймач пристрій містить фотодіод; причому кювету встановлено перпендикулярно щодо оптичної осі, використовують кювету як непроточну, так і проточну герметичну, а внутрішня порожнина проточної кювети виконана циліндричної форми та обладнана кварцовими вікнами, розміщеними на одній осі, перпендикулярно оптичній осі.

Основною відмінною ознакою пристрою для фотометричного визначення нітратів є нове конструктивне виконання модуля з джерелом УФ-випромінювання та фотоприймача. Модуль з джерелом УФ-випромінювання виконаний у вигляді УФ-світлодіодів. Як фотоприймач пристрій містить фотодіод. Вперше запропоновано обладнання пристрою трьома УФ-світлодіодами, які забезпечують одночасне опромінення аналізованої проби трьома УФ-променями крізь кварцеві вікна проточної кювети, відповідно, що дозволяє проводити вимірювання в динамічному режимі. Велика спектральна яскравість УФ-світлодіодів робить можливими вимірювання як у прозорих водних розчинах, так і у водних розчинах з підвищеною кольоровістю, а просторове розділення УФ-променів дозволяє проводити вимірювання концентрації нітратів з високою точністю.

Обладнання пристрою фотодіодами обумовлене також невеликими габаритами останніх та тривалим часом їх функціонування.

Виконання внутрішньої порожнини проточної кювети циліндричної форми та обладнання кювети вікнами, розміщеними на одній вісі, перпендикулярно оптичній осі, забезпечує рівномірний потік води та якісне його опромінення.

Корисна модель пояснюється наступними кресленнями. На Фіг. 1 показано схематичне зображення пристрою для фотометричного визначення нітратів; на Фіг. 2 представлений вигляд проточної кювети.

Пристрій для фотометричного визначення нітратів (Фіг. 1) містить корпус (1), в якому встановлено модуль з джерелом УФ-випромінювання (2), який виконаний у вигляді трьох паралельно розміщених один до одного УФ-світлодіодів (3); кювету (4) та три фотодіоди (5). Фотодіоди (5) підключені до персонального комп'ютера (ПК) (6).

Кювета (4) (Фіг. 2) конструктивно виконана як проточна герметична. Внутрішня порожнина проточної кювети виготовлена циліндричної форми, обладнана кварцовими вікнами (7), розміщеними на одній вісі, перпендикулярно оптичній вісі. Проточність кювети забезпечується патрубками вводу (8) і виводу (9), які розміщені перпендикулярно до променів УФ-світлодіодів.

Пристрій працює наступним чином.

Визначення концентрації нітратів проводили як у прозорих модельних розчинах, так і у розчинах з підвищеною кольоровістю. Прозорі модельні розчини готували на дистильованій воді, змінюючи концентрацію нітрату. При цьому використовували попередньо висушений при 105 °С, KNO<sub>3</sub> (х.ч.). Модельні розчини з підвищеною кольоровістю (40 і 50°) готували, додаючи до розчинів з заданою концентрацією нітратів попередньо розраховану масу гумінових або фульвових кислот.

Пробу дослідного зразка поміщали у кювету (4). Конструкція приладу передбачала використання проточної герметичної кювети. Вмикали модуль з джерелом УФ-випромінювання (2), виконаний у вигляді трьох УФ-світлодіодів (3). Промені УФ-світлодіодів (3) проходили через кювету (4) та надходили до відповідних фотодіодів (5). Електронні сигнали від фотодіодів (5) передавалися на ПК (6). Значення концентрації нітрату у водному розчині отримували за допомогою кореляційної обробки сигналів поглинання променів у діапазоні довжин хвиль (260÷350) нм.

Тривалість процесу визначення концентрації нітратів у водному розчині складала 20-30 с.

Відносну похибку вимірювання [NO<sub>3</sub>] визначали згідно з (Зайдель А.Н. Погрешность измерений физических величин / А.М. Зайдель. - Л.: Наука, 1985. - 112 с. (С. 14-15)) [4].

Відповідно до отриманих результатів вимірювань, чутливість визначення нітратів за способом становить  $0,5 \text{ мг/дм}^3$ , а відносна похибка не перевищує  $\pm 7 \%$ .

Приклади виконання за корисною моделлю

Приклад 1. Визначення концентрації нітрату у модельному розчині, що містив  $5 \text{ мг/дм}^3 \text{ NO}_3^-$ .

Модельний розчин поміщали у стандартну спектроскопічну кювету (4). Вмикали модуль з джерелом УФ-випромінювання (2), виконаний у вигляді трьох УФ-світлодіодів (3) з хвилями наступної довжини: 265, 310, 345 нм, що відповідає спектральному співвідношенню між трьома променями (1:1,17:1,30). Три промені УФ-світлодіодів (3) одночасно проходили через кювету (4) з модельним розчином та надходили до відповідних фотодіодів (5). Електронні сигнали від фотодіодів (5) передавалися на персональний комп'ютер (6). Значення концентрації нітрату у водному розчині отримували за допомогою спеціально розробленої системи програмного забезпечення на  $\text{C}^{++}$ . Тривалість процесу визначення концентрації нітрату у модельному розчині складала 20 с.

Знайдено  $5,152 \text{ мг/дм}^3 \text{ NO}_3^-$ . Відносна похибка визначення становить 3,04 %.

Приклад 2. Визначення концентрації нітрату у модельному розчині, що містив  $2 \text{ мг/дм}^3 \text{ NO}_3^-$  і  $8 \text{ мг/дм}^3$  фульвових кислот (кольоровість аналізованої проби -  $40^\circ$ ).

Визначення концентрації нітрату здійснювали аналогічно прикладу 1. Тривалість визначення концентрації нітрату у водному розчині з підвищеною кольоровістю складала 25 с. Знайдена  $[\text{NO}_3^-] - 1,90 \text{ мг/дм}^3$ . Відносна похибка визначення - 5,0 %.

Приклад 3. Визначення концентрації нітрату у модельному розчині, що містив  $2 \text{ мг/дм}^3 \text{ NO}_3^-$  і  $8 \text{ мг/дм}^3$  гумінових кислот (кольоровість аналізованої проби -  $50^\circ$ ).

Визначення концентрації нітрату здійснювали аналогічно прикладу 1. Тривалість визначення концентрації нітрату у водному розчині з підвищеною кольоровістю складала 30 с. Знайдена  $[\text{NO}_3^-] - 2,075 \text{ мг/дм}^3$ . Відносна похибка визначення - 3,75 %.

Приклад 4. Визначення концентрації нітрату у модельному розчині, що містив  $2 \text{ мг/дм}^3 \text{ NO}_3^-$  і  $8 \text{ мг/дм}^3$  гумінових кислот (кольоровість аналізованої проби -  $50^\circ$ ) в динамічному режимі.

Вимірювання у динамічному режимі здійснювали за допомогою проточної кювети (Фіг. 2). Для організації динамічного режиму використовували насос, який перекачував воду через проточну кювету зі швидкістю потоку  $0,05 \text{ дм}^3/\text{с}$ .

Опромінення аналізованої проби води та вимірювання її оптичної густини здійснювали аналогічно прикладу 1. Знайдена  $[\text{NO}_3^-] - 2 \pm 0,1 \text{ мг/дм}^3$ . Відносна похибка визначення - 5 %.

Приклад 5. Визначення концентрації нітратів для питної води колодязів м. Вінниці.

Дослідними зразками були питні води колодязів приватних секторів м. Вінниці. Вміст нітратів був визначений для джерел питної води, розділених, за місцем знаходження, на 3 райони: 1 - Замостянський район, 2 - Ленінський район, 3 - Староміський район. Визначення концентрації нітратів здійснювали аналогічно прикладу 1.

Отримані результати наведені у таблиці, де також показані результати визначення концентрації нітратів на стандартному фотоелектроколориметрі з використанням натрій саліцилату у середовищі концентрованої сульфатної кислоти (ГОСТ 18826-73. Вода питьевая. Методы определения содержания нитратов) [5]. Відносна похибка (відхилення) між результатами, одержаними за пристроєм, що заявляється, та пристроєм [5], становить 2,54-6,74 %, що підтверджує високу ефективність визначення концентрації нітратів заявленим пристроєм.

Таблиця

№ п/п	Район м. Вінниці	Кількість відібраних проб, шт.	$[\text{NO}_3^-]$ , $\text{мг/дм}^3$ за корисною моделлю	$[\text{NO}_3^-]$ , $\text{мг/дм}^3$ за способом [1]	Відносна похибка визначення, %
1	Замостянський район	5	58,71	60,24	2,54
			74,24	71,36	4,04
			53,05	55,76	4,86
			60,42	62,58	3,45
			58,26	56,09	3,87
2	Ленінський район	3	53,51	55,91	4,29
			61,57	59,07	4,23
			75,03	77,58	3,29

Продовження таблиці

3	Староміський район	4	75,25	71,52	5,22
			61,83	64,57	4,24
			59,91	56,86	5,36
			64,87	69,56	6,74

Таким чином, пристрій, що заявляється, для фотометричного визначення нітратів у водних розчинах дозволяє проводити експрес-вимірювання концентрації нітратів як у прозорих водних розчинах, так і у водних розчинах з підвищеною кольоровістю. Визначення нітратів у динамічному режимі характеризуються високою чутливістю ( $0,5 \text{ мг/дм}^3$ ) та точністю (відносна похибка не перевищує  $\pm 7\%$ ).

Перевагами пристрою для фотометричного визначення нітратів у водних розчинах у порівнянні з відомим технічним рішенням [3] є:

- суттєве зменшення тривалості процесу визначення концентрації нітратів у водних розчинах з підвищеною кольоровістю, а саме з 40-50 хв. до 20-30 с, тобто у 100-120 разів. Такий результат досягається в основному за рахунок відсутності тривалої попередньої підготовки проби, а також внаслідок одночасного її опромінення УФ-променями;

- можливість здійснювати визначення концентрації нітратів у динамічних умовах, що забезпечує ефективний та своєчасний контроль за хімічними показниками якості води в процесі моніторингу.

Перевагою пристрою, що заявляється, є можливість проводити повністю автоматизоване вимірювання та реєструвати стан води цілодобово.

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

1. Пристрій для фотометричного визначення нітратів, що містить корпус з установленими всередині модулем з джерелом УФ-випромінювання, кюветою і фотоприймачем, який **відрізняється** тим, що модуль обладнаний не менш ніж трьома УФ-світлодіодами, а як фотоприймач пристрій містить фотодіод.

2. Пристрій за п. 1, який **відрізняється** тим, що кювету встановлено перпендикулярно щодо оптичної осі.

3. Пристрій за будь-яким з пп. 1, 2, який **відрізняється** тим, що використовують проточну кювету.

4. Пристрій за будь-яким з пп. 1-3, який **відрізняється** тим, що внутрішня порожнина кювети виконана циліндричної форми.

5. Пристрій за будь-яким з пп. 3-4, який **відрізняється** тим, що кювета виконана з вікнами, розміщеними на одній осі, перпендикулярно оптичній осі.

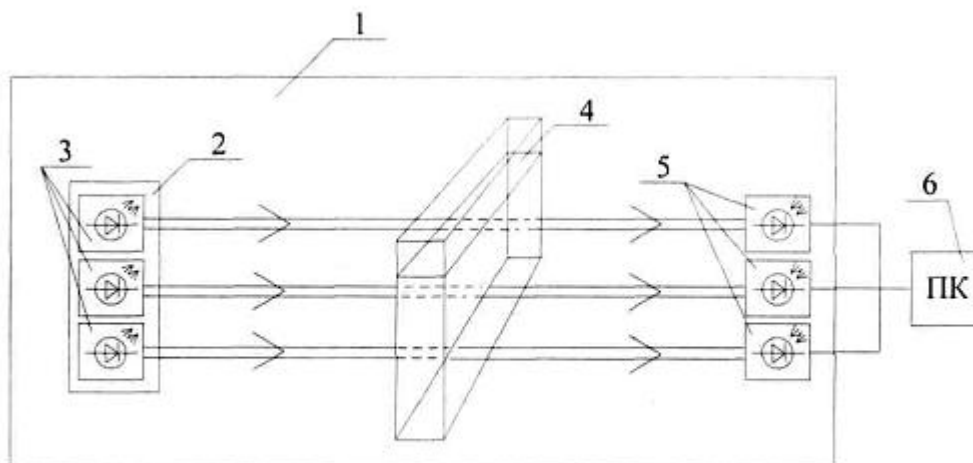


Fig. 1

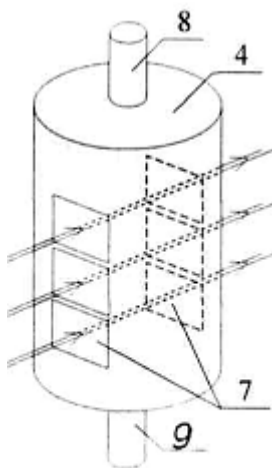


Fig. 2

---

Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

---

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

---

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601