



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) UA

(11) 111689

(13) C2

(51) МПК

G01N 27/48 (2006.01)

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: а 2015 05019

(22) Дата подання заявки: 22.05.2015

(24) Дата, з якої є чинними
права на винахід: 25.05.2016

(41) Публікація відомостей
про заяву: 12.01.2016, Бюл.№ 1

(46) Публікація відомостей
про видачу патенту: 25.05.2016, Бюл.№ 10

(72) Винахідник(и):

Суровцев Ігор Вікторович (UA),
Копілевич Володимир Абрамович (UA),
Галімова Валентина Михайлівна (UA)

(73) Власник(и):

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
БІОРЕСУРСІВ І
ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ УКРАЇНИ,
вул. Героїв Оборони, 15, м. Київ-41, 03041
(UA)

(56) Перелік документів, взятих до уваги
експертизою:

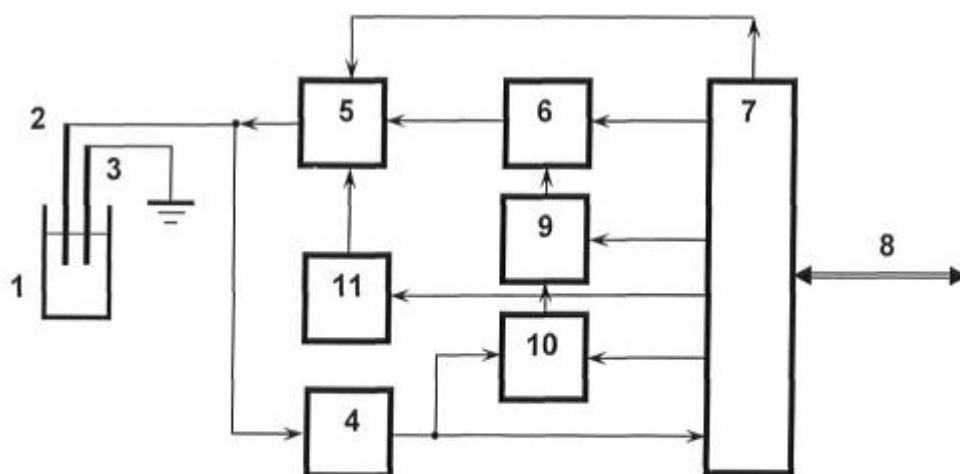
UA 107412 C2, 25.12.2014
UA 104062 C2, 25.12.2013
UA 96375 C2, 25.10.2011
RU 2199734 C2, 27.02.2003
JPS 56126759 A, 05.10.1981
JP 2011174822 A, 08.09.2011
WO 8807196 A1, 22.09.1988
RU 2495411 C1, 10.10.2013

(54) ПРИСТРІЙ ДЛЯ ВИМІРЮВАННЯ ПАРАМЕТРІВ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

(57) Реферат:

Пристрій для вимірювання параметрів водних розчинів належить до вимірювальної техніки, а саме до електрохімічного аналізу, і може бути використаний для створення апаратно-програмованих засобів аналізу іонних розчинів у різних галузях науки і техніки, промисловості, екології, сільського господарства, а також для аналітичних досліджень багатокомпонентних водних розчинів і природної води у широкому діапазоні концентрацій інгредієнтів. Пристрій складається із електрохімічної комірки, де розміщено вимірювальний та допоміжний електроди, аналого-цифрового перетворювача, набору каліброваних резисторів, цифро-аналогового перетворювача, мікропроцесора, блока формування напруги розчинення та блока слідкування за потенціалом інверсії в реальному часі. Додатково введено блок вимірювання електрорушійної сили. Технічним результатом є забезпечення розширення інтервалу вимірювання концентрацій іонів важких металів, токсичних елементів та аніонів з позитивним і негативним потенціалом інверсії, у тому числі лужних і лужноземельних елементів способами хронопотенціометрії та хроноіонометрії.

UA 111689 C2



Фиг. 1

Схема пристрою для вимірювання параметрів водних розчинів

Запропонований винахід належить до вимірювальної техніки, а саме до електрохімічного аналізу, і може бути використаний для створення апаратно-програмованих засобів аналізу іонних розчинів у різних галузях науки і техніки, промисловості, екології, сільського господарства, а також для аналітичних досліджень багатоконпонентних водних розчинів і природної води у широкому діапазоні концентрацій інгредієнтів. Так, за діючими нормативами вміст важких металів і токсичних елементів Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, As, Se, Mn, Fe, Pb, Cr у воді джерел централізованого і нецентралізованого водопостачання регламентується від 0,0001 мкг/см³ до 1 мкг/см³ і у цьому діапазоні їх концентрації потрібно надійно вимірювати (ДСТУ 4808:2007 Джерела централізованого питного водопостачання. Гігієнічні та екологічні вимоги щодо якості води і правила вибирання. - К.: Держспоживстандарт України, 2007. - 36 с; Державні санітарні норми та правила "Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною" (ДСанПіН 2.2.4-171-10). - Затверджено наказом Міністерства охорони здоров'я України від 12.05.2010, N 400. - Реєстр. 1 липня 2010 р. за № 452/17747; ДСТУ 7525:2014 Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості. - К.: Мінекономрозвитку України, 2014. - 26 с).

Одночасно якість води для пиття залежить від наявності в ній іонів I, K, Ca, Mg, Na, F, які визначають фізіологічну повноцінність мінерального складу води, в інтервалі концентрацій від 0,002 до 0,075 мкг/см³ (Державні санітарні норми та правила "Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною" (ДСанПіН 2.2.4-171-10). - Затверджено наказом Міністерства охорони здоров'я України від 12. 05. 2010, N 400. - Реєстр. 1 липня 2010 р. за № 452/17747).

При встановленні якості води в цілому за хіміко-токсикологічними показниками та показниками фізіологічної повноцінності актуальним є використання споріднених методів і методик вимірювань у регламентованому діапазоні концентрацій окремих інгредієнтів, що забезпечує необхідну точність і відтворюваність результатів.

Відомий спосіб вимірювання концентрації ряду іонів токсичних елементів (Bi, Cd, Mn, Cu, As, Hg, Pb, Sb, Zn) з використанням інверсійно вольтамперометричного аналізатора у питній воді, в тому числі у мінеральній, воді поверхневих та підземних джерел, з масовими концентраціями окремих елементів від 0,00005 до 0,2 мг/дм³, описаний у національному стандарті Російської Федерації (ГОСТ Р 52180-2003 «Вода питьевая. Определение содержания элементов методом инверсионной вольтамперометрии». - М.: ИПК Издательство стандартов. - 2004). Стандарт встановлює правила вимірювань з використанням змінних твердих індикаторних електродів для визначення окремих хімічних елементів - ртутно-плівковий, ртутно-вуглецевомісний, золото-вуглецевомісний, золотий, імпрегнований ртуттю графітовмісний, товстоплівковий графітовмісний модифікований електрод.

Недоліком аналога стосовно способу, що заявляється, є:

- обмежена можливість вимірювання концентрації лише тих елементів, які відповідають встановленим електрохімічним параметрам реакцій відновлення і окислення на вищевказаних твердих індикаторних електродах, висока відносна похибка вимірювання для окремих елементів (25-40 %);

- відносна складність приготування та підготовки до роботи індикаторних електродів - Hg-УЭ in situ (ртуть-вуглецевомісний електрод з режимом його формування в процесі сумісного електролізу модифікуючого елемента (ртуті) та елемента, що визначається) або ТМГЭ-Hg (товстоплівковий графітовмісний електрод, модифікований нерозчинною сполукою, що містить іони одновалентної ртуті) або Hg-ИГЭ (імпрегнований ртуттю графітовмісний електрод);

- необхідність вимірювання низьких значень струму (на рівні нано- та пікоампер) та наявність ємнісних струмів, для врахування яких значно ускладнюється конструкція пристосувань і при цьому однак наявна нестійкість вимірів, що виявляється у багаторазовому повторенні і контролі циклів осадження - розчинення на вимірювальному електроді, складності розрахунку фарадеевського заряду для оцінки концентрації компонентів розчину;

- не встановлена можливість застосування вольтамперметричного методу для прямого вимірювання катіонів лужних і лужноземельних металів з негативним електродним потенціалом та аніонів.

Найбільш близьким за хімічною суттю і досягнутим результатом до пропонованого винаходу є реалізація способу хронопотенціометрії для вимірювання концентрації іонів в розчині, за якого контролюються значення потенціалу та відсутній ємнісний струм, що значно спрощує конструкцію вимірювального пристрою та підвищує стійкість результатів аналізу. Зокрема як прототип вибрано: Патент України № 107412. G01N 27/48. Пристрій для вимірювання концентрації токсичних елементів / Міжнародний центр інформаційних технологій і систем НАН та МОН України / І.В. Суровцев, С.К. Галімов, І.А. Мартинов, О.В. Бабак, В.М. Галімова. Опубл. 25.12.2014, бюл. № 24.

Суть винаходів полягає у тому, що вимірювання концентрації іонів важких металів може здійснюватися способами інверсійної хронопотенціометрії (ІХП), імпульсної інверсійної хронопотенціометрії (ІІХП) та диференційної імпульсної хронопотенціометрії (ДІХП), реалізованих у приладі, де концентрації важких металів, токсичних елементів та аніонів з негативним і позитивним потенціалами інверсії визначають електрохімічним концентруванням на вимірювальному електроді іонів із розчину з наступним вимірюванням в часі потенціалів їх розчинення (інверсії) при заданому опорі окислювального ланцюга. Тривалість часу інверсії іонів елемента є прямо пропорційна їх концентрації у розчині за постійних електрохімічних параметрів вимірювання.

За цими винаходами при вимірюванні концентрації важких металів з негативним потенціалом інверсії, таких як Pb, Cd, Zn, Cu та інші, використовується срібний, покритий амальгамою ртуті, вимірювальний електрод. Процес зчитування в часі потенціалів розчинення (інверсії) іонів металу з негативним потенціалом інверсії асимптотично наближається до нульового потенціалу і для заданого негативного потенціалу закінчення вимірювання завжди завершується самостійно. Для вимірювання концентрації важких металів з позитивним потенціалом інверсії, таких як Hg, Ni, Co та інші, використовують золотий електрод, на якому процес інверсії іонів асимптотично дуже повільно наближається до потенціалу розчинення золота і для його завершення додатково використовують регулювання за допомогою блока формування напруги розчинення.

Однак недоліком вимірювального пристрою за прототипом залишається невизначеність параметрів вимірювання концентрації іонів лужних і лужноземельних металів та деяких аніонів з відносно великим значенням негативного потенціалу інверсії, таких як калій, кальцій та інші, де потрібно використовувати специфічний електрод, який забезпечує формування електродного потенціалу з меншим значенням, ніж потенціал відновлення води.

Відносно цієї проблеми вимірювання концентрації іонів лужних і лужноземельних металів та деяких аніонів з великим значенням негативного потенціалу інверсії рішенням може бути застосуванням іонометричного способу потенціометричного аналізу, в основі якого - вимірювання різниці потенціалів (електрорушійної сили - ЕРС) між вимірювальним іоноселективним електродом та порівняльним електродом, потенціал якого постійний. Іоноселективні електроди мають вибіркочутливість до певних іонів, від концентрації яких залежить значення потенціалів, що вимірюються. При незмінних умовах значення вимірювання ЕРС електродної системи лінійно залежить від концентрації катіона або аніона, що визначається. Іонометричні вимірювання виконуються з використанням багатоомного вхідного опору, який повинен бути не менше, ніж у 100 разів більший, ніж опір вимірювальних іоноселективних електродів, що використовуються. У способі іонометрії на відміну від способів хронопотенціометрії відсутні процеси концентрування та електророзчинення. Однак конструкція вимірювального пристрою за прототипом дозволяє виконувати визначення ЕРС, що дає можливість об'єднати в одному пристрої використання способів хронопотенціометрії та хроноіонометрії (ХІ).

Загальними ознаками прототипу та пропонованого винаходу є те, що пристрій для вимірювання параметрів розчинів складається із електрохімічної комірки, де розміщено вимірювальний та допоміжний електроди, аналого-цифрового перетворювача (АЦП), цифро-аналогового перетворювача (ЦАП), набору каліброваних резисторів (НКР), мікропроцесора, блока формування напруги розчинення (БФНР) та блока слідування за потенціалом інверсії в реальному часі (БСПІ) і при цьому вихід вимірювального електрода з'єднаний через АЦП з першим входом мікропроцесора, перший вихід якого з'єднаний через ЦАП з першим входом НКР, другий вихід мікропроцесора підключений до другого входу НКР, вихід якого з'єднаний з вимірювальним електродом, другий вхід мікропроцесора з'єднаний через канал зв'язку з системою керування, третій вихід мікропроцесора через перший вхід БФНР з'єднаний з ЦАП, причому четвертий вихід мікропроцесора та вихід АЦП через БСПІ підключені до другого входу БФНР.

В основу запропонованого винаходу поставлено задачу розробити пристрій для вимірювання концентрацій іонів у розчині в інтервалі від 0,0001 до 4000 мкг/см³ двома способами - важких металів, токсичних елементів та аніонів з позитивним і негативним потенціалом інверсії хронопотенціометричним методом та іонів лужних і лужноземельних металів та аніонів з електродним потенціалом меншим за потенціал відновлення води методом хроноіонометрії.

Поставлена задача вирішується тим, що за пропонованою схемою пристрою для вимірювання концентрації іонів у водних розчинах він складається (фіг. 1) із електрохімічної комірки 1, де розміщено змінні вимірювальні індикаторні електроди 2 (срібний амальгамований

ртуттю, золотий та іоноселективні скляні електроди залежно від потреби вимірювання концентрації окремих елементів з позитивним та негативним потенціалом інверсії) та допоміжний електрод 3, аналого-цифрового перетворювача (АЦП) 4, набору каліброваних резисторів (НКР) 5, цифро-аналогового перетворювача (ЦАП) 6, мікропроцесора 7, блока формування напруги розчинення (БФНР) 9 та блока слідування за потенціалом інверсії в реальному часі (БСПІ) 10 і при цьому вихід вимірювального електрода 2 з'єднаний через АЦП 4 з першим входом мікропроцесора 7, перший вихід якого з'єднаний через ЦАП 6 з першим входом НКР 5, другий вихід мікропроцесора 7 підключений до другого входу НКР 5, вихід якого з'єднаний з вимірювальним електродом 2, другий вхід мікропроцесора 7 з'єднаний через канал зв'язку 8 з системою керування, третій вихід мікропроцесора 7 через БФНР 9 з'єднаний з ЦАП 6, четвертий вихід мікропроцесора 7 та вихід АЦП 4 через БСПІ 10 підключені до другого входу БФНР 9, причому п'ятий вихід мікропроцесора 7 через блок вимірювання електрорушійної сили (БВЕРС) 11 з'єднаний з третім входом НКР 5 і цим відрізняється від прототипу.

За такої будови пристрою способом імпульсної інверсійної хронопотенціометрії (ІІХП) та диференційної імпульсної хронопотенціометрії (ДІХП) забезпечується вимірювання концентрації іонів Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, As, Se, Mn, Fe, Pb, Cr, I з негативним і позитивним потенціалами інверсії шляхом електрохімічного концентрування на вимірювальному електроді (срібний амальгамований ртуттю або золотий) іонів із розчину з наступним вимірюванням в часі потенціалів їх розчинення (інверсії) при заданому опорі окислювального ланцюга, а вимірювання концентрації іонів лужних і лужноземельних металів та деяких аніонів з відносно великим значенням негативного потенціалу інверсії, таких як калій, кальцій та інші, де потрібно використовувати специфічний електрод (іоноселективний), який забезпечує формування електродного потенціалу з меншим значенням, ніж потенціал відновлення води, здійснюється новим способом хроноіонометрії.

За цим винаходом вимірювання концентрації іонів способом хроноіонометрії відбувається у такому порядку. Перед початком вимірювання концентрації визначають значення потенціалів прямої потенціометрії для стандартних розчинів з відомою концентрацією (2-4 стандартні розчини). Починаючи з вимірювання 2-го стандартного розчину для кожного періоду часу у системі керування, перераховуються коефіцієнти лінійних градувальних графіків (тривалість часу градування стандартного розчину складає не більше 3-5 хвилин). При визначенні концентрації у розчині проби для кожного періоду часу вимірюється значення потенціалу прямої потенціометрії та по лінійному рівнянню градувального графіка розраховується значення концентрації іону. За результат вимірювання приймається середнє значення концентрації у часовому діапазоні від моменту реакції іоноселективного електрода (паспортні дані на електрод або 30 секунд від початку вимірювання) до моменту його визначення.

Пристрій, при виконанні вимірювань способом хроноіонометрії, працює наступним чином (див. фіг. 1). По каналу зв'язку 8 мікропроцесор 7 приймає з системи управління параметри вимірювання: R_c - значення заданого високоомного опорного ланцюга; t_c - період часу прямого вимірювання потенціалу або час паузи (обробки одержаних значень потенціалів). Перед початком вимірювання мікропроцесор 7 відключає цифро-аналоговий перетворювач (ЦАП) 6, передає через п'ятий вихід на блок вимірювання електрорушійної сили (БВЕРС) 11 значення заданого високоомного опорного ланцюга R_c та значення періоду часу t_c для організації циклічного прямого вимірювання потенціалу. При цьому включається БВЕРС 11 (запускається режим прямого хронопотенціометричного вимірювання потенціалів іонометрії). На початку циклу прямого вимірювання потенціалу БВЕРС 11 через третій вхід набору каліброваних резисторів (НКР) 5 включає високоомний опір ланцюга R_c - протягом періоду часу t_c триває режим вимірювання потенціалу: значення потенціалів U_c із електрода 2 через АЦП 4 послідовно надходять на вхід мікропроцесора 7 та через канал зв'язку 8 передаються в систему керування. Після закінчення часу t_c БВЕРС 11 через третій вхід НКР 5 відключає високоомний опір ланцюга R_c - протягом періоду часу t_c триває холостий режим роботи: система керування обробляє одержані значення потенціалів U_c для формування градувальних графіків або підрахунку поточного значення потенціалів U_c ; при цьому значення потенціалів U_c не надходять. Після закінчення часу t_c БВЕРС 11 повторює цикл прямого вимірювання потенціалів U_c . Після закінчення заданого часу градування або по команді оператора із системи керування по каналу зв'язку 8 мікропроцесор 7 зупиняє роботу БВЕРС 11 та включає ЦАП 6.

Позитивний ефект від використання запропонованого пристрою досягається внаслідок створення можливості здійснювати вимірювання концентрацій іонів важких металів, токсичних елементів різними способами хронопотенціометрії та одночасно виконувати вимірювання концентрації іонів лужних, лужноземельних металів і аніонів способом хроноіонометрії, що дозволяє зменшити капітальні та експлуатаційні затрати на обслуговування пристрою;

розширити діапазон вимірювання іонів хімічних елементів від $0,0001 \text{ мкг/см}^3$ до 4000 мкг/см^3 ; збільшити надійність та повторюваність іонометричного вимірювання концентрації лужних, лужноземельних металів і аніонів (приклад 1).

5 Приклад 1. Визначення концентрації іонів калію у модельному розчині з концентрацією $5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ KCl методом хроноіонометрії.

10 Перед виконанням вимірювань, згідно з паспортними даними іоноселективного електрода (ЭЛИС-121К), готували 4 стандартні розчини хлориду калію з концентрацією: 10^{-4} моль/дм³ KCl ($3,91 \text{ мкг/см}^3 \text{ K}^+$), 10^{-3} моль/дм³ KCl ($39,1 \text{ мкг/см}^3 \text{ K}^+$), 10^{-2} моль/дм³ KCl ($391 \text{ мкг/см}^3 \text{ K}^+$), 10^{-1} моль/дм³ KCl ($3910 \text{ мкг/см}^3 \text{ K}^+$) для побудови лінійних градувальних графіків. Для градування стандартних розчинів вимірювальний іоноселективний електрод та порівняльний електрод (хлор-срібний електрод, заповнений розчином 2М HCl) занурюють у кожен стандартний розчин електролізера, встановлений на магнітну мішалку і проводять вимірювання значень потенціалів прямої потенціометрії протягом 3 хвилин. На Фіг. 2 зображені графіки вимірювання потенціалів градування стандартних розчинів (10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} моль/дм³). Для кожної секунди вимірювань стандартних розчинів розраховуються коефіцієнти лінійного рівняння градувального графіка.

20 При вимірюванні концентрації розчину за вмістом K^+ для кожного періоду часу розраховується значення концентрації іону калію за лінійним градувальним графіком. На Фіг. 2 зображено графік вимірювання потенціалів стандартних розчинів і змодельованого розчину з вмістом $5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ KCl, а на Фіг. 3 зображено лінійний градувальний графік на кінцевий момент часу (3 хвилини) та поточне значення потенціалу прямої потенціометрії іону калію у змодельованому розчині KCl.

25 За результатами досліджень встановлено, що у змодельованому розчині з вмістом $5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ KCl виявлено $4,85 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ KCl і це свідчить про відносну похибку вимірювання концентрації іонів калію методом хроноіонометрії $\pm 3 \%$.

30 З описаного вище випливає, що запропонований пристрій може бути реалізовано за допомогою існуючих на даний час технічних засобів та методів для вимірювання параметрів розчинів на вміст іонів в широкому діапазоні концентрацій, характерних для природних біогеохімічних об'єктів.

35 Пропонований нами винахід пристрою для вимірювання концентрації іонів у водних розчинах дозволить проводити екологічний моніторинг хімічних елементів у воді різного природного походження в діапазоні від $0,0001 \text{ мкг/см}^3$ до 4000 мкг/см^3 , що відповідає регламентованим концентраціям за хіміко-токсикологічними показниками та показниками фізіологічної повноцінності для джерел води.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

40 Пристрій для вимірювання параметрів водних розчинів, що складається із електрохімічної комірки, де розміщено вимірювальний та допоміжний електроди, аналого-цифрового перетворювача, набору каліброваних резисторів, цифро-аналогового перетворювача, мікропроцесора, блока формування напруги розчинення та блока слідування за потенціалом інверсії в реальному часі, при цьому вихід вимірювального електрода з'єднаний через аналого-цифровий перетворювач з першим входом мікропроцесора, перший вихід якого з'єднаний через цифро-аналоговий перетворювач з першим входом набору каліброваних резисторів, другий вихід мікропроцесора підключений до другого входу набору каліброваних резисторів, вихід якого з'єднаний з вимірювальним електродом, другий вхід мікропроцесора з'єднаний через канал зв'язку з системою керування, третій вихід мікропроцесора через перший вхід блока формування напруги розчинення з'єднаний з цифро-аналоговим перетворювачем, четвертий вихід мікропроцесора та вихід аналого-цифрового перетворювача через блок слідування за потенціалом інверсії в реальному часі підключені до другого входу блока формування напруги розчинення, який **відрізняється** тим, що додатково введено блок вимірювання електрорушійної сили, при цьому п'ятий вихід мікропроцесора через блок вимірювання електрорушійної сили з'єднаний з третім входом набору каліброваних резисторів.

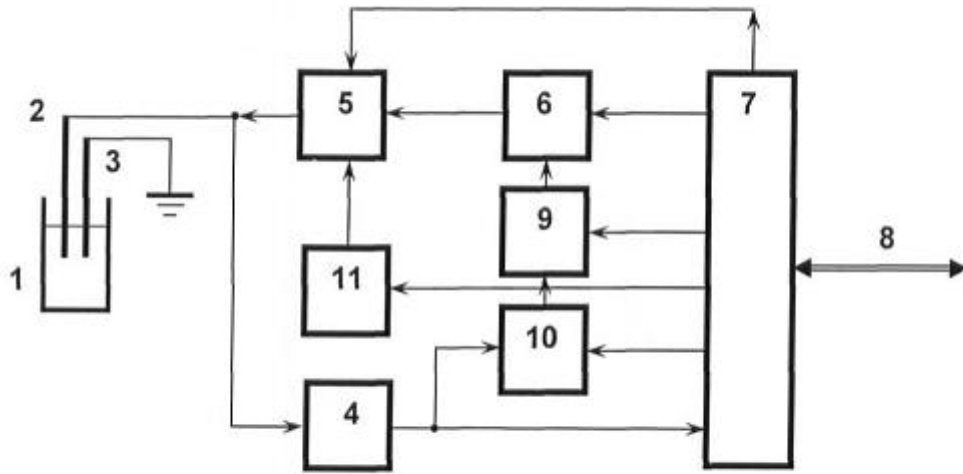


Fig. 1

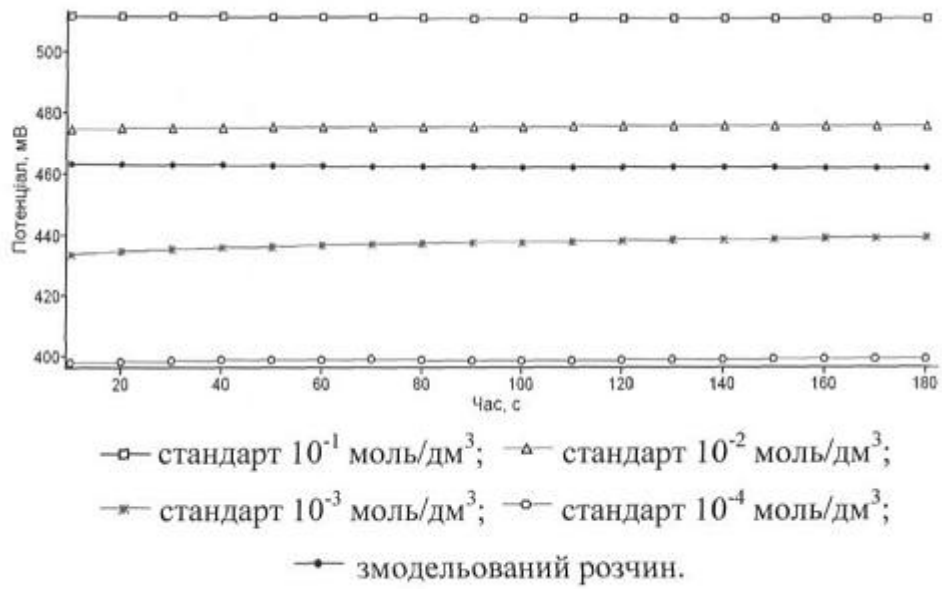
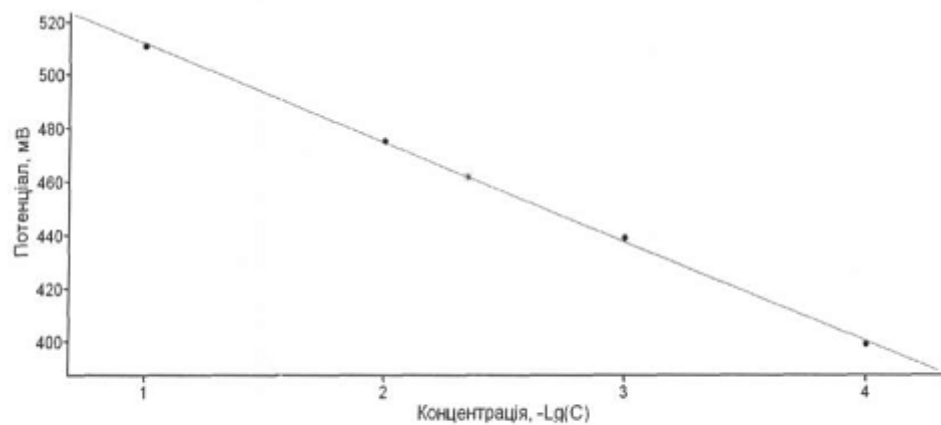


Fig. 2



Фіг. 3

Комп'ютерна верстка Д. Шеверун

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

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