



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **103027** (13) **C2**  
(51) МПК  
**G01N 27/333** (2006.01)

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: **а 2010 15146**  
(22) Дата подання заявки: **16.12.2010**  
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: **10.09.2013**  
(41) Публікація відомостей про заявку: **25.06.2012, Бюл.№ 12**  
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: **10.09.2013, Бюл.№ 17**  
(72) Винахідник(и):  
**Кірющенко Ігор Георгійович (UA),  
Шаповалов Юрій Іванович (UA)**  
(73) Власник(и):  
**Морський гідрофізичний інститут  
Національної академії наук України,  
вул. Капітанська, 2, м. Севастополь, 99000,  
Україна (UA)**  
(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:  
Внуков Ю. Л., Коновалов С. К., Романов А. С. Оценка возможности использования зондирующих комплексов для количественного определения сульфидов.// Морской гидрофизический журнал. - 2003, - № 4. - С. 80-84.

(56) Никитин А. В., Никитин А. А. Анализ условий работы измерительных средств при определении состава природной воды и ее экологического состояния // Системы контроля окружающей среды. - Севастополь: МГИ НАН Украины, 1998. - С. 72-73.  
UA 80891 C2; 12.11.2007  
UA 84072 C2; 10.09.2008  
UA 78595 C2; 10.04.2007  
RU 2065162 C1; 10.08.1996  
SU 1112257 A; 07.09.1984  
SU 661271 A; 05.05.1979  
SU 1531027 A1; 23.12.1989  
US 3897315 A; 29.07.1975  
US 4124475 A; 07.11.1978  
US 4780185 A; 25.10.1988  
GB 1564270 A; 02.04.1980  
Гайский В. А., Забурдаев В. И., Иванов А. Ф., Климдзю А. Н., Нечесин Е. Г., Никифоров Э. Г., Шаповалов Ю. И. Гидролого-химический зонд Исток-7: аппаратные и алгоритмически-программные решения. Сборник "Диагноз состояния экосистемы Черного моря и зоны сопряжения суши и моря". Севастополь, 1997. - С. 140-150.

## (54) ГІДРОЛОГО-ГІДРОХІМІЧНИЙ ЗОНД ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ПРОФІЛЮ КОНЦЕНТРАЦІЇ РОЗЧИНЕНОГО СІРКОВОДНЮ (ВАРІАНТИ)

### (57) Реферат:

Винахід належить до техніки вимірювань гідрохімічних параметрів водних середовищ в океанографічних, гідрографічних і екологічних дослідженнях і може бути використаний в різних технологічних процесах, пов'язаних з контролем концентрації (активності) сульфід-іонів розчинених речовин.

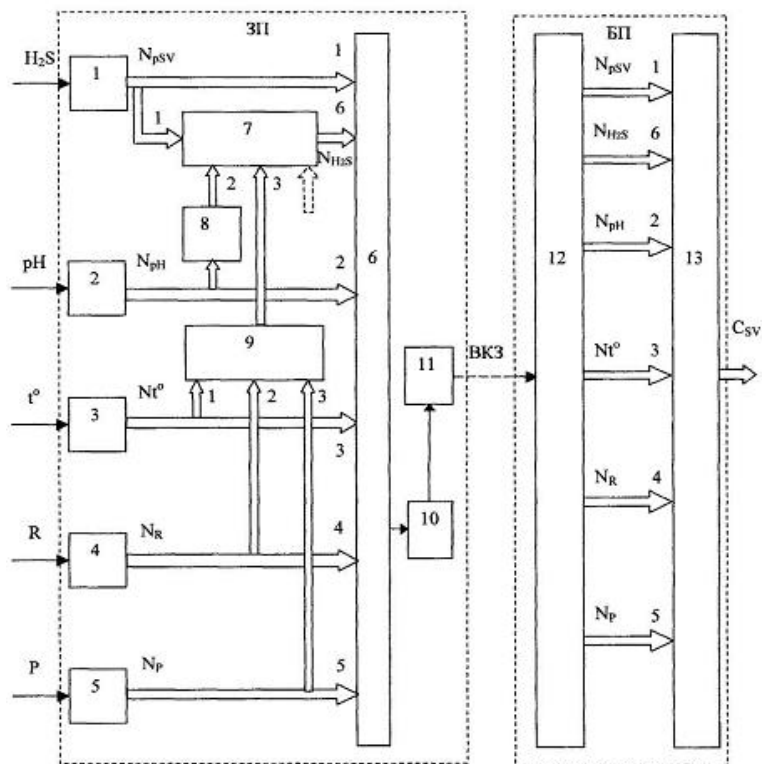
Суть: по першому варіанту винаходу гідролого-гідрохімічний зонд для визначення профілю концентрації розчиненого сірководню включає занурюваний пристрій (ЗП), що містить, наприклад, п'ять вимірювальних перетворювачів, у тому числі перетворювач показника концентрації розчиненого сірководню. Вихід кожного з вимірювальних перетворювачів підключений відповідно до одного з входів адаптера, вихід якого підключений до входу контролера системного, вихід якого підключений до входу блока живлення, синхронізації та зв'язку, вихід якого через вантажонесучий кабель зв'язку (ВКЗ) підключений до входу бортового пристрою (БП). БП містить блок кабельного зв'язку, у якого вхід є входом БП, а виходи підключені до відповідних входів засобу відображення профілю концентрації розчиненого сірководню, вихід якого є виходом зонда. Вихід адитивного змішувача сполучений з шостим входом адаптера. Адитивний змішувач має (n+1) входів, де n - кількість факторів, що впливають

UA 103027 C2

на дисоціацію розчиненого у воді сірководню, яка визначається заданою похибкою вимірювання. В даному прикладі  $n=2$ , тому адитивний змішувач має три входи: перший вхід сполучений з виходом перетворювача показника концентрації розчиненого сірководню, другий вхід через формувач сигналу помилки від одного з факторів, що впливають на дисоціацію розчиненого у воді сірководню - від pH, сполучений з виходом вимірювального перетворювача, сигнали від якого відображають фактор pH. Третій вхід адитивного змішувача сполучений з виходами декількох вимірювальних перетворювачів, сигнали від яких в сукупності відображають один з факторів, що впливають на дисоціацію розчиненого у воді сірководню (солоність) - сполучений з виходами вимірювального перетворювача температури, перетворювача електропровідності і перетворювача тиску.

Зонд по другому варіанту містить вимірювальні перетворювачі, входи яких сполучені з п'ятьма входами адаптера, вихід якого підключений до входу контроллера системного, вихід якого підключений до входу блока живлення, синхронізації і зв'язку, вихід якого через ВКЗ підключений до входу БП, який містить блок кабельного зв'язку, у якого вхід є входом БП, а виходи, відповідні виходам вимірювальних перетворювачів, підключені до входів засобу відображення профілю концентрації розчиненого сірководню, вихід якого є виходом зонда. БП, як ЗП в першому варіанті зонда, містить адитивний змішувач з  $(n+1)$  входами, де  $n$  - кількість факторів, що впливають на дисоціацію розчиненого у воді сірководню, яка визначається заданою похибкою вимірювання. В даному випадку  $n=2$ . Вихід адитивного змішувача) сполучений з додатковим входом засобу відображення профілю концентрації розчиненого сірководню. Перший вхід адитивного змішувача сполучений з виходом блока кабельного зв'язку, відповідним сигналу від перетворювача показника концентрації розчиненого сірководню, другий вхід адитивного змішувача через формувач сигналу помилки від фактора pH, що впливає на дисоціацію розчиненого у воді сірководню, сполучений з виходом блоку кабельного зв'язку, відповідним вимірювальному перетворювачу, сигнал від якого відображає фактор pH. Третій вхід адитивного змішувача через формувач сигналу помилки від фактора солоності, що впливає на дисоціацію розчиненого у воді сірководню, сполучений з декількома виходами блоку кабельного зв'язку, відповідним декільком вимірювальним перетворювачам, сигнали від яких в сукупності відображають фактор солоності - в даному прикладі з виходами, відповідними перетворювачу температури, перетворювачу електропровідності і перетворювачу тиску.

Даний винахід дає можливість підвищити точність визначення профілю концентрації розчиненого сірководню і його розрізнення без застосування при цьому касети батометрів.



Фіг. 1

Винахід належить до техніки вимірювань гідрохімічних параметрів водних середовищ в океанографічних, гідрографічних та екологічних дослідженнях і може бути використаний в різних технологічних процесах, пов'язаних з контролем концентрації (активності) сульфід-іонів розчинених речовин.

В даний час практично всі гідролого-гідрохімічні зонди забезпечені касетою батометрів для отримання профілю розподілу розчинених речовин по глибині. До них належать такі широко відомі океанологам зонди, як розроблені заявником - Морським гідрофізичним інститутом НАН України, Исток-7, ШИК-3, або американський зонд SBE. Цими приладами одержують і профіль розчиненого сірководню. Проте наявність касети батометрів на зондуєчому пристрої заважає технологію оперативного дослідницького процесу.

В роботі [1] відзначено, що, наприклад, в Чорному морі вертикальний розподіл сірководню залишається слабовивченим до теперішнього часу. Це в першу чергу пов'язано з тим, що геометричні розміри батометрів і їх обмежена кількість в касетах, що використовують, роблять неможливим отримання вертикальних профілів з високим розрізненням.

Найближчим до запропонованого технічного рішення по сукупності ознак, і тому вибраним як прототип для кожного з винаходів, що входять до заявленої групи, є гідролого-гідрохімічний зонд Исток-7 [2], в якому є канал для вимірювання показника іонів сірки  $S^{2-}$  з подальшою оцінкою концентрації сірководню в отриманому його профілі розподілу по глибині [2, 3].

Зонд складається із занурюваного і бортового пристроїв, сполучених між собою вантажонесучим кабелем зв'язку. В занурюваний пристрій входять вимірювальні перетворювачі: перетворювач показника концентрації розчиненого сірководню, перетворювач pH, перетворювач температури, перетворювач електропровідності, перетворювач тиску, перетворювач концентрації розчиненого кисню, адаптер, шість входів якого підключені до виходів цих перетворювачів, контролер системний, вхід якого підключений до виходу адаптера, блок живлення, синхронізації та зв'язку. В бортовий пристрій входять блок кабельного зв'язку, вхід якого за допомогою кабелю підключений до виходу блока живлення, синхронізації та зв'язку занурюваного пристрою, засіб відображення профілю концентрації розчиненого сірководню, перший, другий, третій, четвертий, п'ятий і шостий входи якого підключені відповідно до першого, другого, третього, четвертого, п'ятого і шостого виходів блоку кабельного зв'язку. Враховуючи модульну конструкцію зонда, набір гідрохімічних модулів може бути різний залежно від вирішуваної задачі, а модуль CTD - завжди основний.

Отримання профілю концентрації розчиненого сірководню в прототипі відбувається таким чином. При проходженні зондом сірководневої зони перетворювачем показника концентрації розчиненого сірководню фіксуються іони сірки  $S^{2-}$  за допомогою іоноселективного електрода, потенціал якого прямо пропорційний показнику їх концентрації. Одночасно з цим на певних глибинах по команді з бортового пристрою батометри забирають проби досліджуваного середовища. Коди з виходів вимірювальних перетворювачів, відповідні поточним значенням гідролого-гідрохімічних параметрів, надходять на входи адаптера, що збирає інформацію з виходів перетворювачів в буферний регістр. З виходу адаптера зібрана інформація надходить на вхід контролера системного, перетворюючого цю інформацію в послідовний код у вигляді поточного кадру. Сформований кадр з виходу контролера системного через блок живлення, синхронізації і зв'язку занурюваного пристрою надходить в кабель зв'язку, підключений до входу блока кабельного зв'язку бортового пристрою. Блок кабельного зв'язку знову розщеплює послідовний код кадру на окремі коди, відповідні поточним значенням гідролого-гідрохімічних параметрів. Ці коди один до одного повторюють коди з виходів перетворювачів. Серед них є код, відповідний вихідному коду показника концентрації розчиненого сірководню  $N_{pSV_i}$  (надалі -  $N_i$ ). Використовуючи аналітичні дані проб, відібрані за допомогою батометрів, перетворювач показника концентрації розчиненого сірководню градуєють індивідуально на кожній станції, одержуючи градуйоване рівняння

$$pSV_i = c_1 N_i + c_0, \quad (1)$$

де  $pSV_i$  - поточний вимірний показник концентрації розчиненого сірководню з отриманого рівняння після градуювання перетворювача;

$c_1$  і  $c_0$  - коефіцієнти, отримані при градуюванні перетворювача показника розчиненого сірководню за даними хіміко-аналітичних визначень за допомогою підвішених до зонда батометрів;

$N_i$  - поточний вихідний код перетворювача концентрації розчиненого сірководню.

Вихідний поточний сигнал  $N_i$  з блока кабельного зв'язку, відповідний вихідному поточному коду перетворювача показника концентрації розчиненого сірководню, надходить на вхід засобу

відображення профілю концентрації розчиненого сірководню, де поточне значення концентрації розчиненого сірководню розраховується по формулі

$$C_{SVi} = 10^{pSV_i} \quad (2)$$

і відображається на моніторі у вигляді фізичного значення і графіку по глибині.

Поява електродів з високою іоноселективністю, у яких вихідний сигнал практично не залежить від сторонніх іонів [4], робить їх практично незамінними в процесі автоматизації електрохімічного аналізу розчинів. В паспорті на кожний з цих електродів приводиться електродна характеристика, близька до нернстовської. Відмінності полягають лише в крутизні електродної характеристики, яка залежить від конструктивно-технологічних особливостей виконання конкретних вимірювальних електродів [5, с. 18].

Не дивлячись на те, що пристрій-прототип вже дозволяє отримати докладний профіль розподілу розчиненого сірководню по глибині [3], він має суттєвий недолік - визначає концентрацію тільки іонної сірки  $S^{2-}$ , а не сумарного розчиненого сірководню  $H_2S$ , дисоціація якого у водному розчині залежить від ряду факторів впливу. Щоб врахувати ефект дисоціації сірководню у водному середовищі, в пристрої-прототипі проводять індивідуальне градування на кожній станції, оскільки станція від станції часом відокремлена на багато миль, де впливаючі фактори можуть суттєво відрізнитися один від одного. Та ж ситуація - і по глибині. Пристрій-прототип вимагає проведення індивідуального градування на кожній станції і, як наслідок, - наявність касети батометрів, що суттєво знижує основну якість технології вимірювання - автоматизацію отримання профілю розчиненого сірководню, а також знижує точність вимірювання, якщо впливаючі фактори мінливі по глибині.

Щоб підвищити оперативність досліджень, прилад був відградуваний по концентрації розчиненого сірководню в лабораторних умовах при рН, рівному 9,18, згідно з вимогою заводської інструкції по градуванню іоно-селективного електрода, і проведені його натурні випробування в Чорному морі. В результаті натурних випробувань [6] було помічено, що першим суттєвим фактором дисоціації (в рамках заданої погрішності вимірювання) є рН середовища. З приведення в роботі [6] витікає, що на глибині 319,46 м зміряне значення концентрації склало всього 12 мкМ, замість 60 мкМ, як вказано в базі даних заявника для цих глибин і відповідних координатах, де рН середовища складає близько 8,05, на відміну від градувального розчину. Окрім рН, суттєвим фактором дисоціації в морському середовищі виявлений фактор солоності, що буде показано нижче. Щоб усунути ці недоліки, в пристрої-прототипі підключають касету батометрів для градування перетворювача показника розчиненого сірководню прямо в досліджуваному середовищі, що різко знижує автоматизацію технології отримання профілю розчиненого сірководню, оскільки це - і громіздкість вивішування приладу, і залучення хіміків-аналітиків.

Схожими суттєвими ознаками прототипу і заявленого гідролого-гідрохімічного зонда, по першому і другому його варіантам, є: занурюваний пристрій, що містить вимірювальні перетворювачі, у тому числі перетворювач показника концентрації розчиненого сірководню, вихід кожного з яких підключений відповідно до одного з входів адаптера, вихід якого підключений до входу контролера системного, вихід якого підключений до входу блока живлення, синхронізації та зв'язку, вихід якого через вантажонесучий кабель зв'язку підключений до входу бортового пристрою, який містить блок кабельного зв'язку, у якого вхід є входом бортового пристрою, а виходи, відповідні виходам вимірювальних перетворювачів, підключені до входів засобу відображення профілю концентрації розчиненого сірководню, вихід якого є виходом зонда.

В основу винаходу поставлено задачу створення зонда для отримання профілю концентрації розчиненого сірководню у водних середовищах, в якому за рахунок адитивного управління сигналом з виходу вимірювального перетворювача показника концентрації розчиненого сірководню, здійснюваним залежно від вимірюваних значень факторів, що впливають на дисоціацію сірководню, забезпечується нова технічна властивість - оперативне визначення поточного значення концентрації розчиненого сірководню із заданою точністю без виконання прямого хімічного аналізу. Вказана нова властивість обумовлює досягнення технічного результату винаходу - підвищення точності визначення профілю концентрації розчиненого сірководню і його розрізнення без застосування при цьому касети батометрів.

Поставлена задача вирішується тим, що, згідно з першим варіантом винаходу, в гідролого-гідрохімічному зонді для визначення профілю концентрації розчиненого сірководню, включаючому занурюваний пристрій, що містить вимірювальні перетворювачі, у тому числі перетворювач показника концентрації розчиненого сірководню, вихід кожного з яких підключений відповідно до одного з входів адаптера, вихід якого підключений до входу контролера системного, вихід якого підключений до входу блока живлення, синхронізації та

зв'язку, вихід якого через вантажонесучий кабель зв'язку підключений до входу бортового пристрою, який містить блок кабельного зв'язку, у якого вхід є входом бортового пристрою, а виходи, відповідні виходам вимірювальних перетворювачів, підключені до входів засобу відображення профілю концентрації розчиненого сірководню, вихід якого є виходом зонда, новим є те, що в занурюваний пристрій додатково введений адитивний змішувач з  $(n+1)$  входами, де  $n$  - кількість факторів, що впливають на дисоціацію розчиненого у воді сірководню, яка визначається заданою похибкою вимірювання, вихід адитивного змішувача сполучений з додатковим входом адаптера, перший вхід адитивного змішувача сполучений з виходом перетворювача показника концентрації розчиненого сірководню, а кожний подальший вхід через відповідний формувач сигналу помилки від одного з  $n$  факторів, що впливають на дисоціацію розчиненого у воді сірководню, сполучений або з виходом одного вимірювального перетворювача, сигнал від якого відображає один з факторів, що впливають на дисоціацію розчиненого у воді сірководню, або з виходами декількох вимірювальних перетворювачів, сигнали від яких в сукупності відображають один з факторів, що впливають на дисоціацію розчиненого у воді сірководню, при цьому додатковий вихід блоку кабельного зв'язку, відповідний виходу адитивного змішувача, підключений до додаткового входу засобу відображення профілю концентрації розчиненого сірководню.

Другий варіант винаходу відрізняється від першого тим, що в зонді, що містить всі суттєві ознаки обмежувальної частини формули, що характеризує перший варіант винаходу, новим є те, що в бортовий пристрій додатково введений адитивний змішувач з  $(n+1)$  входами, де  $n$  - кількість факторів, що впливають на дисоціацію розчиненого у воді сірководню, яка визначається заданою похибкою вимірювання, вихід адитивного змішувача сполучений з додатковим входом засобу відображення профілю концентрації розчиненого сірководню, перший вхід адитивного змішувача сполучений з виходом блоку кабельного зв'язку, відповідним сигналу від перетворювача показника концентрації розчиненого сірководню, кожний подальший вхід адитивного змішувача через відповідний формувач сигналу помилки від одного з  $n$  факторів, що впливають на дисоціацію розчиненого у воді сірководню, сполучений або з одним з виходів блоку кабельного зв'язку, відповідним вимірювальному перетворювачу, сигнал від якого відображає один з факторів, що впливають на дисоціацію розчиненого у воді сірководню, або з декількома виходами блоку кабельного зв'язку, відповідним декільком вимірювальним перетворювачам, сигнали від яких в сукупності відображають один з факторів, що впливають на дисоціацію розчиненого у воді сірководню.

Винахід пояснюється за допомогою ілюстрацій, на яких зображено: фіг. 1 - структурна схема першого варіанта зонда; фіг. 2 - структурна схема другого варіанта; фіг. 3 - лінійна функція впливу від фактора pH; фіг. 4 - профілі розчиненого сірководню, відкоректовані тільки по pH, по pH і солоності, і профілі, зняті за допомогою батометрів; фіг. 5 - характеристика залежності показника розчиненого сірководню від солоності для концентрації 1000 мкМ.

Представлений конкретний приклад виконання першого варіанта заявленого зонда (фіг. 1) включає занурюваний пристрій ЗП, підключений вантажонесучим кабелем зв'язку ВКЗ до бортового пристрою БП. В даному прикладі ЗУ містить п'ять вимірювальних перетворювачів: перетворювач 1 показника концентрації розчиненого сірководню, перетворювач 2 pH, перетворювач 3 температури, перетворювач 4 електропровідності і перетворювач 5 тиску. Виходи вимірювальних перетворювачів 1-5 підключені до п'яти входів адаптера 6. ЗУ містить адаптивний змішувач 7, у якому вихід сполучений з шостим входом адаптера 6, а перший вхід сполучений з виходом перетворювача 1 показника концентрації розчиненого сірководню.

Кожний подальший вхід адитивного змішувача 7 через відповідний формувач сигналу помилки від одного з  $n$  факторів, що впливають на дисоціацію розчиненого у воді сірководню, сполучений або з виходом одного вимірювального перетворювача, сигнал від якого відображає один з факторів, що впливають на дисоціацію розчиненого у воді сірководню, або з виходами декількох вимірювальних перетворювачів, сигнали від яких відображають один з факторів, що впливають на дисоціацію розчиненого у воді сірководню. Кількість  $n$  факторів, що впливають на дисоціацію розчиненого у воді сірководню, визначається заданою похибкою вимірювання. В даному конкретному випадку беруться до уваги тільки фактор pH і фактор солоності, тому  $n=2$ , і відповідно адитивний змішувач 7 має три входи, другий з яких через формувач 8 сигналу помилки від pH, впливаючого на дисоціацію розчиненого у воді сірководню, підключений до виходу вимірювального перетворювача 2 pH середовища. Третій вхід адитивного змішувача 7 через формувач 9 сигналу помилки від солоності середовища, що впливає на дисоціацію сірководню, сполучений з виходами трьох вимірювальних перетворювачів, сигнали від яких в сукупності відображають фактор солоності - з виходами перетворювача 3 температури, перетворювач 4 електропровідності і перетворювач 5 тиску.

Вихід адаптера 6 підключений до входу контролера системного 10, вихід якого підключений до входу блока живлення, синхронізації і зв'язку 11, вихід якого через ВКЗ підключений до БП.

БП містить блок кабельного зв'язку 12, у якому вхід є входом БУ, а шість виходів, відповідні п'яти виходам вимірювальних перетворювачів 1-5 і виходу аддитивного змішувача 7, підключені до шести входів засобу відображення профілю концентрації розчиненого сірководню 13, вихід якого є виходом зонда.

Формувачі 8 і 9 сигналів помилок дисоціації розчиненого сірководню, відповідно від рН середовища і від солоності, необхідні для отримання інформації для управління адитивним змішувачем 7. Уведення адитивного змішувача 7 дозволяє усунути суперечність між вимогами збільшення точності вимірювання показника концентрації розчиненого сірководню по глибині і одночасно зменшення кількості батометрів, або навіть виключення їх використання.

Суть винаходу, по першому його варіанту, полягає в наступному.

Формувачі 8 і 9 сигналів помилок дисоціації розчиненого сірководню, відповідно від рН середовища і від солоності середовища, залежно від функцій впливу, управляють сигналом з виходу перетворювача 1 показника концентрації розчиненого сірководню через адитивний змішувач 7 так, щоб при зміні рН і солоності показання перетворювача 1 показника концентрації розчиненого сірководню приводилися до показання перетворювача показника концентрації розчиненого сірководню при рН і солоності в лабораторних умовах. При цьому використовують функції впливу, які закладені у формувачі 8 і 9, визначені при градуванні приладу в лабораторних умовах, змінюючи фактори дисоціації рН і солоність по заданій методиці градування.

Заради вимірювання солоності використовувався CTD-модуль гідролого-гіdroхімічного зонда, з якого зміряні значення температури, електропровідності, тиск підставлявся у відоме рівняння шкали практичної солоності [7, с. 46]. Таким чином, використовуючи зміряні поточні значення рН і солоності, в запропонованому пристрої за допомогою додаткових пристроїв - формувачів сигналів дисоціації і адитивного змішувача - сигнал  $N_i$  з виходу перетворювача 1 показника концентрації розчиненого сірководню постійно управляється залежно від зміни поточних значень рН і солоності:

$$N_i = K \cdot pSV_i + N_0 \cdot \left( 1 + F_{pH} \left( \frac{pH_i - pH_{гр}}{pH_{гр}} \right) + F_S \left( \frac{S_i - S_{гр}}{S_{гр}} \right) \right), \quad (3)$$

де  $K$  - коефіцієнт, отриманий при градуванні вимірювального перетворювача показника концентрації розчиненого сірководню в лабораторних умовах;

$N_0$  - адитивна складова вихідного сигналу вимірювального перетворювача показника концентрації розчиненого сірководню в лабораторних умовах;

$F_{pH}$  - функція впливу від фактора дисоціації рН;

$pH_i$  - поточне зміряне значення рН;

$pH_{гр}$  - значення рН при градуванні вимірювального перетворювача показника концентрації розчиненого сірководню в лабораторних умовах;

$F_S$  - функція впливу від фактора дисоціації солоності;

$S_i$  - поточне зміряне значення солоності;

$S_{гр}$  - значення солоності при градуванні вимірювального перетворювача показника концентрації розчиненого сірководню в лабораторних умовах.

Отриманий сигнал  $N_i$  з урахуванням дисоціаційних факторів надходить на вхід засобу відображення профілю концентрації розчиненого сірководню 13 як код, відповідний вихідному коду показника концентрації розчиненого сірководню  $N_{pSV_i}$ , вирішується відносно поточного значення показника концентрації розчиненого сірководню  $pSV_i$ , використовуючи формулу (2), відображається на моніторі у вигляді поточного фізичного значення концентрації сірководню  $C_{SV_i}$  і анімаційного графіка по глибині.

З методу визначення показника ч кстноонцентрації розчиненого сірководню, закладеного в запропонований пристрій, видно, що кількість входів адитивного змішувача залежить від заданої точності визначення показника концентрації розчиненого сірководню. Може виявитися, що при дослідженні водоймищ, що містять розчинений сірководень, дисоціація його суттєво залежить також і від температури, і від тиску, тоді при тій же конфігурації вимірювальних каналів буде потрібно збільшити кількість  $n$  факторів дисоціації, що враховуються, а значить - і кількість входів адитивного змішувача, і кількість формувачів сигналу помилці від цих факторів. Якщо ж

дисоціація сірководню, що міститься, у водоймищі суттєво залежить від якого-небудь іншого гідрохімічного параметра, що не входить в початкову конфігурацію зонда, то цей параметр можна врахувати, використовуючи модульність конструкції гідрохімічного зонда. Кількість вимірювальних перетворювачів жорстко не пов'язана з вимогами вимірювання розчиненого сірководню. До складу зонда входять не тільки вимірювальні перетворювачі для отримання інформації про дисоціацію розчиненого сірководню, але і інші, необхідні для вирішення додаткової гідрохімічної задачі, наприклад, як в прототипі - для вимірювання концентрації розчиненого кисню.

Вищесказане повною мірою належить і до другого варіанта зонда.

Другий варіант заявленого зонда (фіг. 2), як і перший, включає занурюваний пристрій ЗП, підключений вантажонесучим кабелем зв'язку ВКЗ до бортового пристрою БП. В даному прикладі виконання, як і в прикладі виконання першого варіанта винаходу, до складу ЗП входять п'ять вимірювальних перетворювачів: перетворювач 1 показника концентрації розчиненого сірководню, перетворювач 2 рН, перетворювач 3 температури, перетворювач 4 електропровідності і перетворювач 5 тиску. Виходи вимірювальних перетворювачів 1-5 підключені до шести входів адаптера 6. Вихід адаптера 6 підключений до входу контролера системного 7, вихід якого підключений до входу блока живлення, синхронізації і зв'язку 8, вихід якого через ВКЗ підключений до БП.

БП містить блок кабельного зв'язку 9, вхід якого є входом БП. П'ять виходів блока кабельного зв'язку 9 підключені до відповідних п'яти входів засобу відображення профілю концентрації розчиненого сірководню 10, вихід якого є виходом зонда.

БП містить також адитивний змішувач 11, у якому вихід сполучений з шостим входом засобу відображення профілю концентрації розчиненого сірководню 10.

Перший вхід адитивного змішувача 11 з'єднаний з виходом блока 9 кабельного зв'язку, відповідним сигналам від перетворювача 1 показника концентрації розчиненого сірководню. Подальші входи адитивного змішувача 11 через відповідні формувачі сигналу помилки від одного з факторів, що впливають на дисоціацію розчиненого у воді сірководню, сполучені або з одним з виходів блока кабельного зв'язку 9, відповідним вимірювальному перетворювачу ЗП, сигнал від якого відображає один з факторів, що впливають на дисоціацію розчиненого у воді сірководню, або з декількома виходами блока кабельного зв'язку 9, відповідним декільком вимірювальним перетворювачам ЗП, сигнали від яких відображають один з факторів, що впливають на дисоціацію розчиненого у воді сірководню. В даному прикладі  $n=2$ , що визначається заданою погрішністю вимірювання - беруться до уваги тільки фактор рН і солоності. Тому в даному прикладі адитивний змішувач 11 має два подальші входи - другий вхід через формувач 12 сигналу помилки від рН, впливаючої на дисоціацію розчиненого у воді сірководню, підключений до вимірювального перетворювача 2 рН середовища, а третій вхід через формувач 13 сигналу помилки від солоності середовища, що впливає на дисоціацію сірководню, сполучений з виходами трьох вимірювальних перетворювачів, сигнали від яких в сукупності відображають фактор солоності - з виходами перетворювача 3 температури, перетворювача 4 електропровідності і перетворювача 5 тиску.

Як і в першому варіанті винаходу, формувачі 12 і 13 сигналів помилок дисоціації розчиненого сірководню, відповідно від рН середовища і від солоності, необхідні для отримання інформації для управління адитивним змішувачем 11.

Зонд працює так само, як і в першому варіанті винаходу: на входи адитивного змішувача 11 і формувачів помилок 12 і 13 надходять ті ж сигнали, що і в першому варіанті - що пройшли через канал лінії зв'язку (контролер 7, блок 8, ВКЗ) і виділені блоком кабельного зв'язку 9 в тому ж цифровому форматі.

В першому і другому варіантах зонда формувачі сигналів дисоціації і адитивний змішувач можна реалізувати, наприклад, на програмованих логічних інтегральних схемах (ПЛІС) або на цифрових сигнальних процесорах (DSP).

У принципі, пристрій можна реалізувати прямо в засобі відображення профілю концентрації розчиненого сірководню у вигляді алгоритму (3), проте застосування дорогого високочастотного комп'ютера для роботи в реальному масштабі часу і в робочих умовах, де часто бувають рясні осідання, шторм, втрачає сенс. Та і вірогідність збоїв високочастотного комп'ютера в умовах роботи суднового обладнання значно вище.

В наведених прикладах зонда функція впливу від фактора рН була застосована як лінійна, оскільки в роботі [8] показано, що границі рН, де залягає сірководень в Чорному морі, знаходяться в межах  $7,7 < \text{pH} < 8,2$ , а залежність концентрації іонної сірки  $\text{S}^{2-}$ , сприйманої іоно-селективним електродом, від значень рН в цих границях практично лінійна. Ця залежність зображена на фіг. 3.

Функція впливу від фактора солоності також була застосована як лінійна, оскільки в роботі [9] при градуванні приладу була визначена характеристика залежності показника, розчиненого у воді сірководню від солоності для концентрації 1000 мкМ. Ця залежність представлена на фіг. 4.

При первинних випробуваннях приладу в Чорному морі було показано, що на глибині 319,46 м зміряне значення концентрації склало всього 12 мкМ, замість 60 мкМ, як вказано в базі даних заявника для цих глибин і у відповідних координатах, де рН середовища склало близько 8,05, на відміну від градувального розчину з рН 9,18. Після доробки приладу по запропонованому технічному рішенню за його допомогою були отримані експедиційні дані на науково-дослідному судні "Сапфір" на траверсі мису Фіолент 24 листопада 2009 року [9]. Результати приведені на фіг. 5, де більш тонкою лінією показаний профіль розчиненого сірководню з урахуванням тільки впливаючого фактора рН. Цей профіль вже значно ближче відображає картину розподілу сірководню по глибині в порівнянні з профілем розчиненого сірководню, отриманим на траверсі Ялти в грудні 2007 року [6]. Товщою лінією показаний профіль розчиненого сірководню з урахуванням не тільки впливаючого фактора рН, але і солоності, а квадратними мітками зображені дані, зняті за допомогою батометрів прямим хімічним аналізом проб. З приведеного на фіг. 5 видно, що, враховуючи лише фактори дисоціації рН і солоність, результати вимірювань розподілу сірководню по глибині до 300 м приладом практично співпадають з результатами вимірювань за допомогою батометрів на відповідних глибинах.

Таким чином досягнутий технічний результат - підвищення точності визначення профілю концентрації розчиненого сірководню і його розрізнення без застосування при цьому касети батометрів.

Ще однією важливою гідністю запропонованого пристрою є можливість застосування його для оперативного вимірювання і інших речовин, дисоціюючих у водному середовищі, не вдаючись при цьому до послуг хіміків-аналітиків.

Джерела інформації:

1. Внуков Ю.Л., Коновалов С.К., Романов А.С. Оценка возможности использования зондирующих комплексов для количественного определения сульфидов.// Морской гидрофизический журнал.-2003, - № 4. - С. 80-84.

2. Гайский В.А., Забурдаев В.И., Иванов А.Ф., Клидзио А.Н, Нечесин Е.Г., Никифоров Э.Г., Шаповалов Ю.И. Гидролого-химический зонд Исток-7: аппаратные и алгоритмически-программные решения. Сборник "Диагноз состояния экосистемы Черного моря и зоны сопряжения суши и моря". Севастополь, 1997 г., с. 140-150 - прототип.

3. Забурдаев В.И, Иванов А.Ф, Греков Н.А, Кирющенко И.Г, Клидзио А.Н, Присекин В.А, Романов А.С. Предварительные результаты исследования сульфид-серебряного электрода в зондирующих приборах для измерения концентрации сульфидов (сероводорода). Сборник "Диагноз состояния экосистемы Черного моря и зоны сопряжения суши и моря". Севастополь, 1997 г., с. 170-172.

4. Сульфид-селективный электрод ХС-S-001. Паспорт и инструкция по эксплуатации. Научно-внедренческая фирма "Аналитические системы" - С. Петербург.

5. Савенко В.С. Введение в ионометрию природных вод (применение ионо-селективных электродов в гидрохимии) - Л.: Гидрометеиздат, 1986.

6. Кирющенко И.Г. Разработка методики оперативного обнаружения аномальных концентраций сероводорода в Черном море / Иванов В.А., Шаповалов Ю.А., Кирющенко И.Г. и др.// Отчет по НИР МГИ НАН Украины, № госрегистрации 0107U001654 - Севастополь, 2007. - 83 с.

7. Калашников П.А. Первичная обработка гидрологической информации.- Л.: Гидрометеиздат, 1985. - 152 с.

8. Никитин А.В., Никитин А.А. Анализ условий работы измерительных средств при определении состава природной воды и ее экологического состояния // Системы контроля окружающей среды. - Севастополь: МГИ НАН Украины, 1998. - С. 72-73.

9. Кирющенко И.Г. Методика определения зон выделения сероводорода в придонных областях / Иванов В.А., Совга Е.Е., Шаповалов Ю.А. и др.// Отчет по НИР, № госрегистрации 0109U003437 - Севастополь, 2009. - 65 с.

#### ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Гідролого-гідрохімічний зонд для визначення профілю концентрації розчиненого сірководню, який включає занурюваний пристрій, що містить вимірювальні перетворювачі, у тому числі перетворювач показника концентрації розчиненого сірководню, вихід кожного з яких



підключений відповідно до одного з входів адаптера, вихід якого підключений до входу контролера системного, вихід якого підключений до входу блока живлення, синхронізації та зв'язку, вихід якого через вантажонесучий кабель зв'язку підключений до входу бортового пристрою, який містить блок кабельного зв'язку, у якому вхід є входом бортового пристрою, а виходи, відповідні виходам вимірювальних перетворювачів, підключені до входів засобу відображення профілю концентрації розчиненого сірководню, вихід якого є виходом зонда, який відрізняється тим, що в занурюваний пристрій додатково введений адитивний змішувач з  $(n+1)$  входами, де  $n$  - кількість факторів, що впливають на дисоціацію розчиненого у воді сірководню, яка визначається заданою похибкою вимірювання, вихід адитивного змішувача сполучений з додатковим входом адаптера, перший вхід адитивного змішувача сполучений з виходом перетворювача показника концентрації розчиненого сірководню, а кожний подальший вхід через відповідний формувач сигналу помилки від одного з  $n$  факторів, що впливають на дисоціацію розчиненого у воді сірководню, сполучений або з виходом одного вимірювального перетворювача, сигнал від якого відображає один з факторів, що впливають на дисоціацію розчиненого у воді сірководню, або з виходами декількох вимірювальних перетворювачів, сигнали від яких в сукупності відображають один з факторів, що впливають на дисоціацію розчиненого у воді сірководню, при цьому додатковий вихід блока кабельного зв'язку, відповідний виходу адитивного змішувача, підключений до додаткового входу засобу відображення профілю концентрації розчиненого сірководню.

2. Гідролого-гідрохімічний зонд для визначення профілю концентрації розчиненого сірководню, який включає занурюваний пристрій, що містить вимірювальні перетворювачі, у тому числі перетворювач показника концентрації розчиненого сірководню, вихід кожного з яких підключений відповідно до одного з входів адаптера, вихід якого підключений до входу контролера системного, вихід якого підключений до входу блока живлення, синхронізації і зв'язку, вихід якого через вантажонесучий кабель зв'язку підключений до входу бортового пристрою, який містить блок кабельного зв'язку, у якому вхід є входом бортового пристрою, а виходи, відповідні виходам вимірювальних перетворювачів, підключені до входів засобу відображення профілю концентрації розчиненого сірководню, вихід якого є виходом зонда, який відрізняється тим, що в бортовий пристрій додатково введений адитивний змішувач з  $(n+1)$  входами, де  $n$  - кількість факторів, що впливають на дисоціацію розчиненого у воді сірководню, яка визначається заданою похибкою вимірювання, вихід адитивного змішувача сполучений з додатковим входом засобу відображення профілю концентрації розчиненого сірководню, перший вхід адитивного змішувача сполучений з виходом блока кабельного зв'язку, відповідним сигналу від перетворювача показника концентрації розчиненого сірководню, кожний подальший вхід адитивного змішувача через відповідний формувач сигналу помилки від одного з  $n$  факторів, що впливають на дисоціацію розчиненого у воді сірководню, сполучений або з одним з виходів блока кабельного зв'язку, відповідним вимірювальному перетворювачу, сигнал від якого відображає один з факторів, що впливають на дисоціацію розчиненого у воді сірководню, або з декількома виходами блока кабельного зв'язку, відповідним декільком вимірювальним перетворювачам, сигнали від яких в сукупності відображають один з факторів, що впливають на дисоціацію розчиненого у воді сірководню.

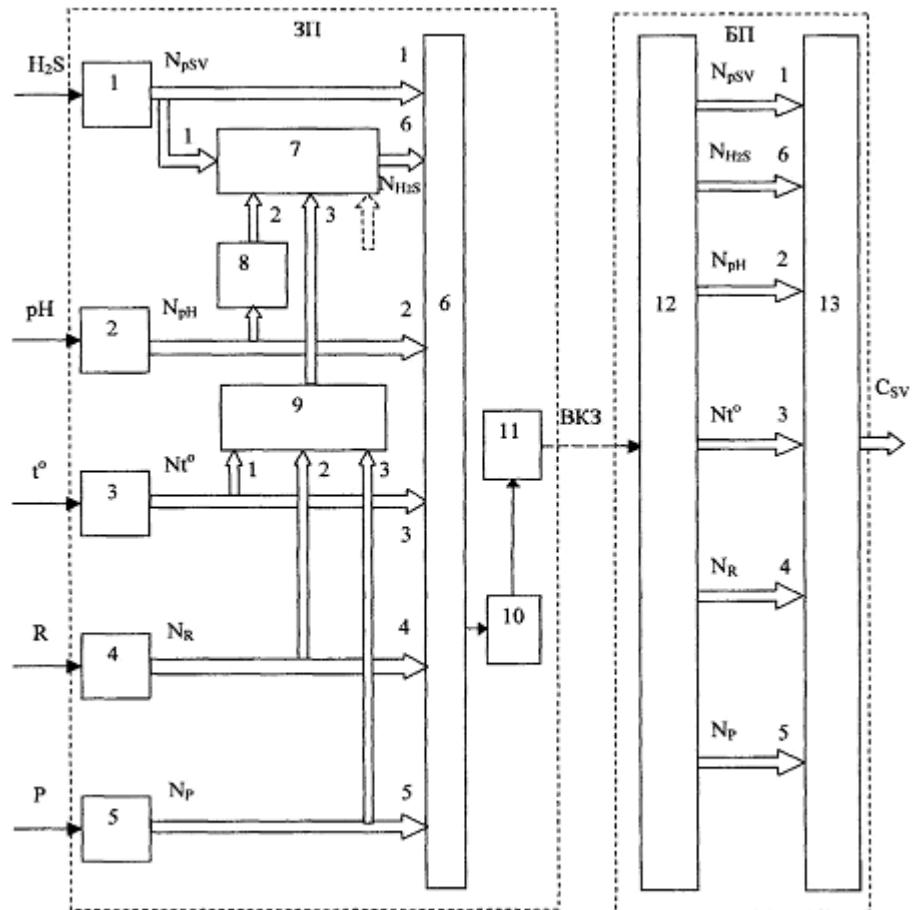
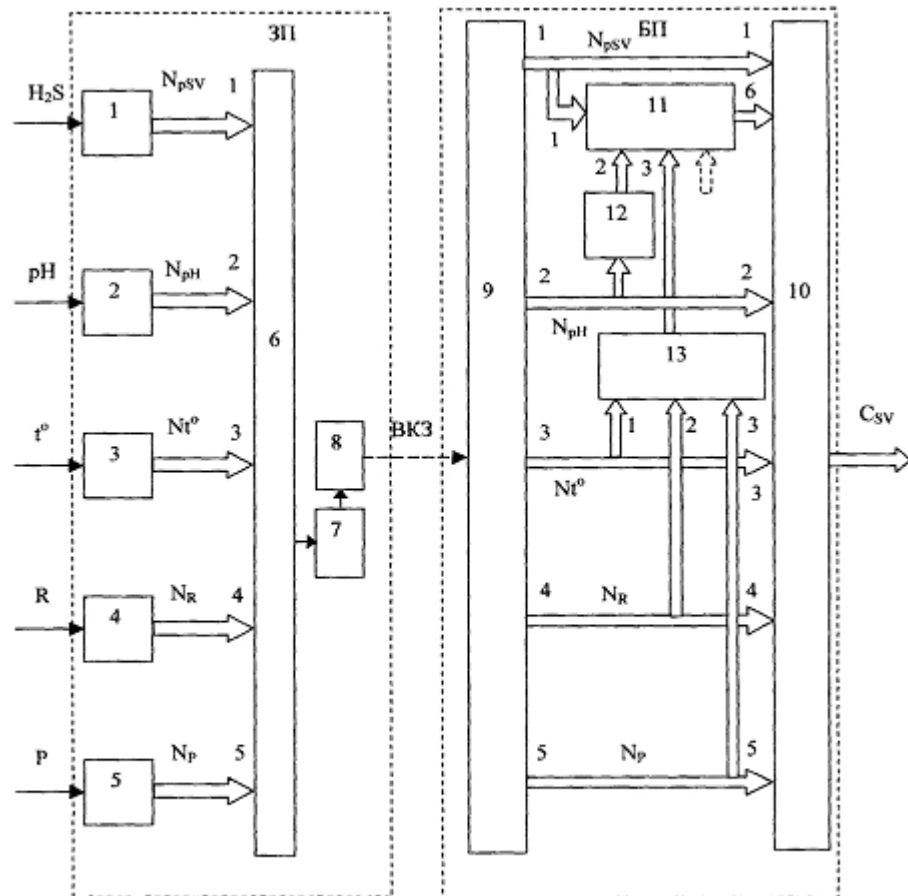
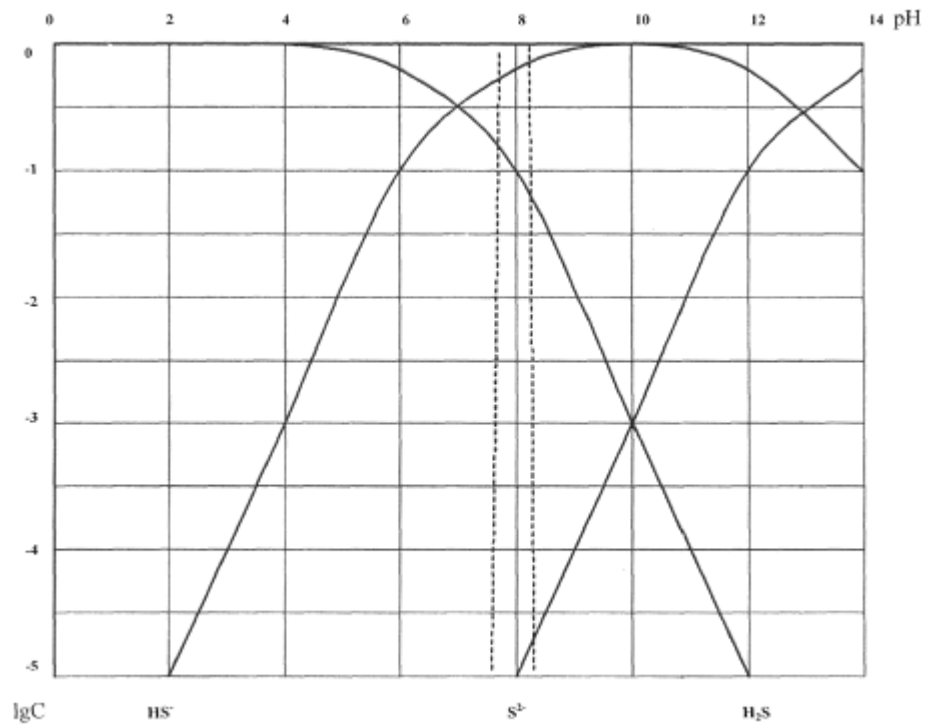


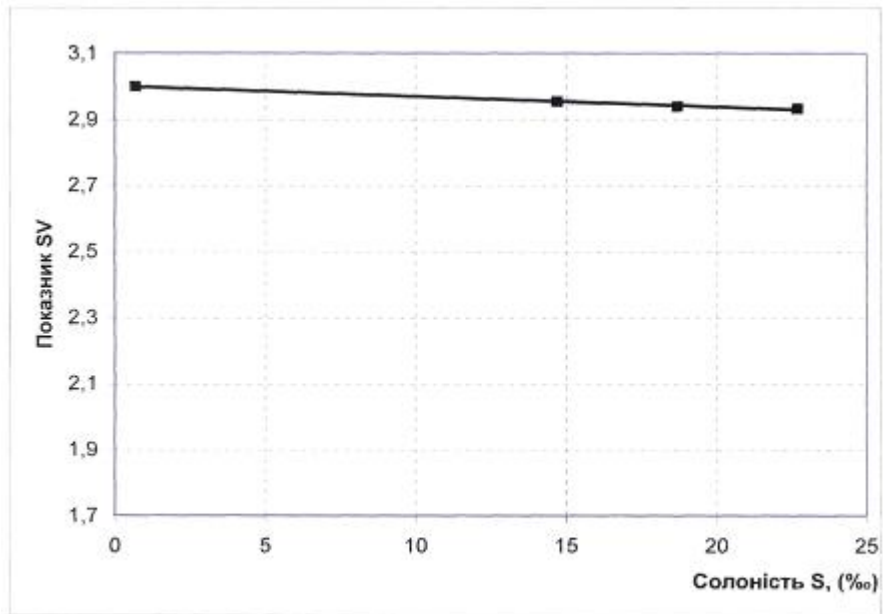
Fig. 1



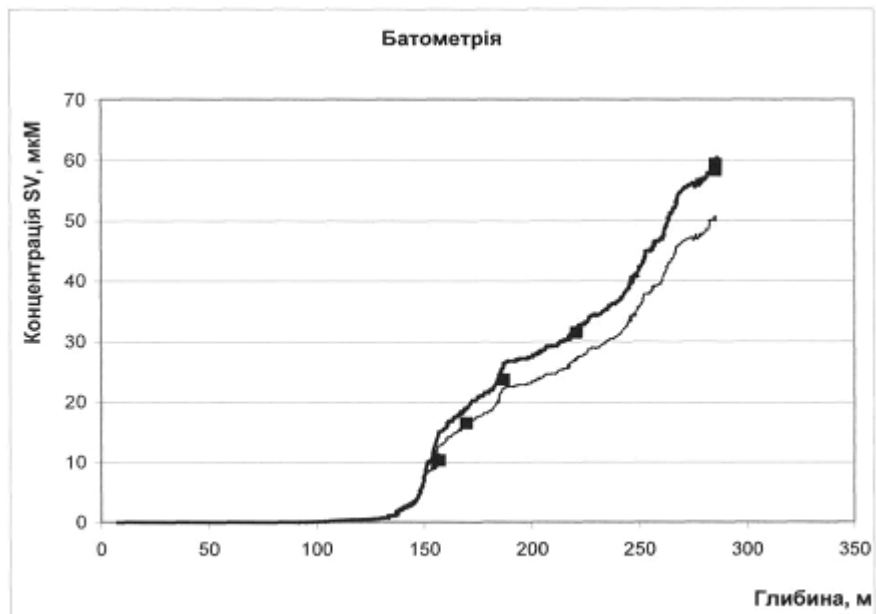
Фиг. 2



Фиг. 3



Фіг. 4



Фіг. 5

Комп'ютерна верстка М. Ломалова

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

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