



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **98700** (13) **C2**  
(51) МПК  
**G01N 27/333** (2006.01)

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: <b>а 2010 11209</b>	(72) Винахідник(и): <b>Кірющенко Ігор Георгійович (UA)</b>
(22) Дата подання заявки: <b>20.09.2010</b>	(73) Власник(и): <b>МОРСЬКИЙ ГІДРОФІЗИЧНИЙ ІНСТИТУТ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ,</b> вул. Капітанська, 2, м. Севастополь, АР Крим, 99000 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: <b>11.06.2012</b>	(74) Представник: <b>Фоміна Ганна Георгіївна, реєстр. №0</b>
(41) Публікація відомостей про заяву: <b>26.03.2012, Бюл.№ 6</b>	(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. ГОСТ 22387.2-97, МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ «Методы определения сероводорода и меркаптановой серы». US 2864747; 16.12.1958; 8 стор. US 3897315; 29.07.1975; 6 стор. US 4124475; 07.11.1978; 20 стор. US 4780185; 25.10.1988; 5 стор. RU 2006142262 A; 10.06.2008; 1 стор. RU 2065162 C1; 10.08.1996; 5 стор. RU 97108850 A; 20.05.1999; 1 стор.
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>11.06.2012, Бюл.№ 11</b>	

## (54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ ПРОФІЛЮ РОЗПОДІЛУ РОЗЧИНЕНОГО СІРКОВОДНЮ У ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

### (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. Спосіб визначення профілю розчиненого сірководню у водному середовищі полягає у зондуванні перетворювачем, що містить іоноселективний електрод, градуванні перетворювача в буферних розчинах з різними заданими значеннями концентрації розчиненого сірководню і з однаковими значеннями кожного з  $n$  заданих факторів  $\Phi_n$ , що впливають на дисоціацію розчиненого сірководню, одержанні коефіцієнтів  $c_1$  і  $c_0$  градувального рівняння, використанні розчинів з різними заданими значеннями  $\Phi_{nz}$  кожного з  $n$  факторів впливу  $\Phi_n$ , вибиранні виду апроксимуючої функції  $F_n(\Phi_n)$  по значеннях  $F_z(\Phi_{nz})$  функції впливу і значеннях  $\Phi_{nz}$  кожного з впливаючих факторів, виміру поточних значень  $\Phi_{ni}$  кожного з  $n$  факторів впливу на дисоціацію розчиненого сірководню і визначенні поточного

UA 98700 C2

значення  $C_{SVI}$  концентрації розчиненого сірководню. Технічним результатом винаходу є зменшення погрішності вимірювання концентрації розчиненого сірководню і підвищення ступеня автоматизації вимірювань за рахунок можливості враховувати вплив факторів середовища, наприклад, pH, солоності, на ступінь дисоціації розчиненого сірководню, не здійснюючи в процесі вимірювань градування приладу.

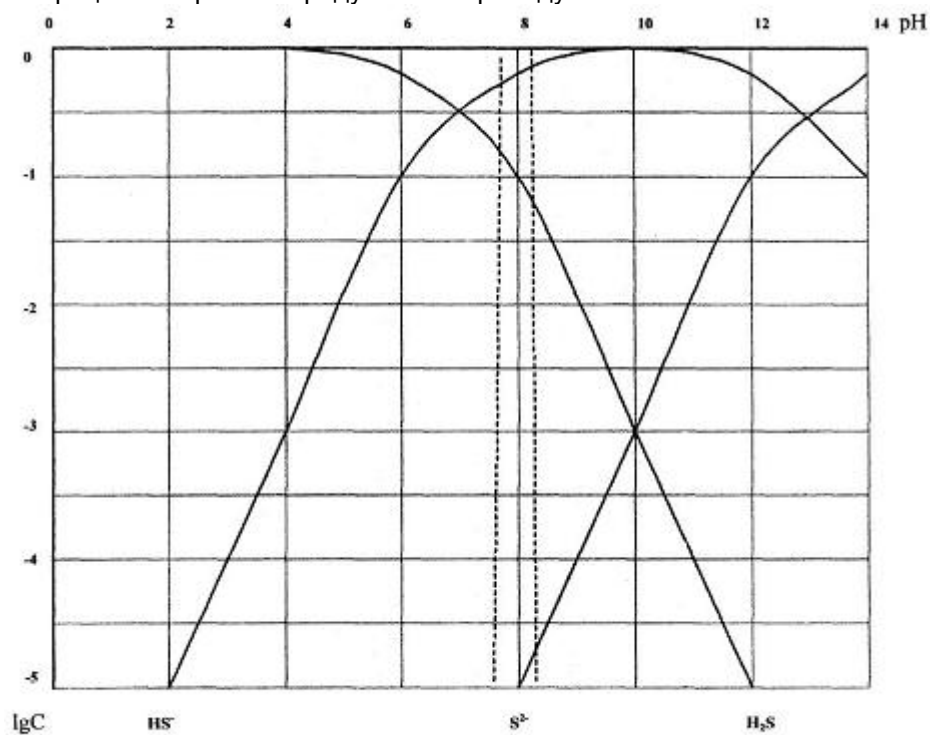


Fig. 1

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.

В даний час широко поширені чисто хімічні способи визначення розчиненого сірководню у водних середовищах [1, с. 142]. Проте ці способи для автоматизації досліджень в робочих умовах вимагають наявності або касети батометрів на зондуєчому пристрої, або насоса для відбору проб, що суттєво ускладнює технологію процесу. В роботі [2, с. 80] відзначено, що вертикальний розподіл сірководню, наприклад, в Чорному морі, залишається слабо вивченим до теперішнього часу. Геометричні розміри батометрів і їх обмежена кількість в касетах, що використовуються, роблять неможливим отримання вертикальних профілів з високим розрізненням.

Для отримання докладного профілю розподілу досліджуваної речовини застосовують автоматизовані способи аналізу, серед яких найбільш поширені потенціометричні технології [3, с. 189]. Отриманий автоматизованим способом профіль розподілу речовини уточнюють по отриманих значеннях за допомогою прямого хімічного аналізу проб. Заявником, Морським гідрофізичним інститутом НАН України, в 29 рейсі НДС «Професор Колесников» за допомогою потенціометричного аналізу були отримані уточнені межі залягання верхнього шару сірководню в Чорному морі [4]. В 33 рейсі НДС «Професор Колесников» була знайдена східчато-зростаюча структура профілю сульфідів на глибинах 450-600 м, яка відрізняється від раніше передбачуваної монотонно зростаючої [5].

Відомий потенціометричний спосіб визначення сірководню, згідно з якому здійснюється поглинання сірководню розчином гідроокису калію з подальшим потенціометричним титруванням поглинуваного розчину розчином азотнокислого срібла у присутності аміаку [6]. Недоліками цього способу є відсутність вимірювань *in situ*, тобто обов'язкова наявність проби, і переважання чисто хімічної технології визначення сірководню. Потенціометрична технологія застосовується лише на етапі титрування проби.

Найближчим до запропонованого по сукупності ознак є спосіб, застосований заявником в гідролого-хімічних зондах ИСТОК-7 і МИКРОЗОНД-5 для вимірювання показників концентрації іонів S<sup>2-</sup> з подальшою оцінкою концентрації сірководню в отриманому його профілі розподілу по глибині у водах Чорного моря по градувальній характеристиці [7]. Цей спосіб прийнятий як прототип. В прототипі градують вимірювальний перетворювач показника концентрації розчиненого сірководню на базі сульфід-срібного електрода, що має високу іоноселективність до іонів S<sup>2-</sup>, по пробах, отриманих за допомогою касети батометрів зонда на відповідних горизонтах, при індивідуальному градуванні на кожній станції хімікоаналітичним визначенням концентрації сірководню. З урахуванням отриманої градувальної характеристики визначають поточні значення C<sub>SVi</sub> концентрації розчиненого сірководню по формулі

$$C_{SVi} = 10^{pSV_i}, \quad (1)$$

де pSV<sub>i</sub> - поточний зміряний показник концентрації розчиненого сірководню по отриманому після градування перетворювача рівнянню

$$pSV_i = c_1 N_i + c_0, \quad (2)$$

де c<sub>1</sub> і c<sub>0</sub> - коефіцієнти, які отримані при градуванні перетворювача за даними хімікоаналітичних визначень за допомогою підвишених до зонда батометрів;

N<sub>i</sub> - поточний вихідний код перетворювача.

Схожими ознаками заявленого технічного рішення і прототипу є: зондування середовища перетворювачем, який містить іоноселективний електрод, що реагує на іони двовалентної сірки, і електрод порівняння, перетворення отриманих поточних потенціалів іоноселективного електрода, по відношенню до потенціалу електрода порівняння, у вихідні коди, здійснення градування перетворювача, визначення поточних значень показника концентрації розчиненого сірководню по отриманих значеннях вихідних кодів з використанням отриманих коефіцієнтів градувального рівняння, визначення поточних значень концентрації розчиненого сірководню по поточних значеннях показника концентрації розчиненого сірководню.

Поява електродів з високою іоноселективністю, у яких вихідний сигнал практично не залежить від сторонніх іонів [8], робить їх практично незамінними в процесі автоматизації електрохімічного аналізу розчинів. В паспорті на кожний з цих електродів наводиться електродна характеристика, яка близька до нернстовської. Відмінності полягають лише в крутизні електродної характеристики, яка залежить від конструктивно-технологічних особливостей виконання конкретних вимірювальних електродів [9, с. 18].

Не дивлячись на те, що прототип вже дозволяє отримати докладний профіль розподілу розчиненого сірководню по глибині, він має суттєвий недолік - визначає тільки іонну сірку  $S^{2-}$ , а не сумарний розчинений сірководень  $H_2S$ , дисоціація якого у водному розчині залежить від ряду впливаючих факторів. Щоб зменшити їх вплив, в прототипі проводять індивідуальне

5 градування на кожній станції, оскільки станція від станції часом відокремлена на багато миль, де впливаючі фактори можуть суттєво відрізнятись один від одного. Та ж ситуація - і по глибині. Прототип вимагає проведення індивідуального градування на кожній станції і, як наслідок, великої кількості батометрів, що суттєво знижує основну якість технології вимірювання - автоматизацію отримання профілю розчиненого сірководню, а також знижує точність

10 вимірювання при недостатній кількості батометрів, якщо впливаючі фактори мінливі по глибині.

Наприклад, в роботі [10] наведений профіль сірководню, отриманий заявником на траверсі Ялти в грудні 2007 року. Робота проведена в рамках натурних випробувань після технологічної доробки апаратної частини з метою виявлення додаткових характеристик приладу, але із заздалегідь отриманою градувальною характеристикою приладу в лабораторних умовах.

15 30 роботи виходить, що при глибині 319,46 м концентрація сірководню склала всього 12,5 мкМ. Отриманий в результаті натурних випробувань результат вельми занижений, оскільки база даних заявника показує, що на цих глибинах і координатах концентрація сірководню значно вище - порядку 60 мкМ. Пошук впливаючого фактора показав, що градування приладу проводилося при рН, рівному 9,18 (вимога заводської інструкції по градуванню іоно-селективного електрода), а на цих глибинах і відповідних координатах рН рівна близько 8,05 (з бази даних заявника). Щоб усунути цей недолік, в прототипі підключають касету батометрів для градування перетворювача показника розчиненого сірководню прямо в досліджуваному середовищі, та ще на кожній станції, що пов'язано з особливостями вертикальної стратифікації - мінливістю гідрохімічних параметрів моря по глибині, а також мінливістю їх від станції до станції.

20 25 Багатократні градування із залученням для цього хіміків-аналітиків різко знижують автоматизацію процесу отримання профілю розчиненого сірководню. Основним недоліком є те, що прототип не дозволяє проводити градування приладу заздалегідь до експедиції і одноразово.

В основу винаходу поставлена задача створення способу визначення профілю розчиненого сірководню у водному середовищі, в якому за рахунок ознак, що характеризують особливості проведення градування приладу і процесу визначення значень показника концентрації розчиненого сірководню, забезпечується нова технічна властивість - можливість враховувати вплив заданої кількості заданих факторів середовища на ступінь дисоціації розчиненого сірководню, не проводячи в процесі вимірювань градування приладу. Вказана нова

30 35 властивість обумовлює досягнення технічного результату винаходу - зменшення погрішності вимірювання концентрації розчиненого сірководню від мінливості хімічного складу середовища і підвищення ступеня автоматизації гідрохімічних вимірювань.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі визначення профілю розчиненого сірководню у водному середовищі, який полягає в тому, що середовище зондується перетворювачем, що містить іоноселективний електрод, що реагує на іони двовалентної сірки, і електрод порівняння, перетворюють отримані поточні потенціали іоноселективного електрода, по відношенню до потенціалу електрода порівняння, у вихідні коди, здійснюють градування перетворювача, по отриманих значеннях вихідних кодів з використанням отриманих коефіцієнтів  $c_1$  і  $c_0$  градувального рівняння визначають поточні значення показника

40 45 концентрації розчиненого сірководню, по яких визначають поточні значення  $C_{svi}$  концентрації розчиненого сірководню, новим є те, що перетворювач градують в буферних розчинах з різними заданими значеннями концентрації розчиненого сірководню і з однаковими значеннями кожного з  $n$  заданих факторів  $\Phi_n$ , що впливають на дисоціацію розчиненого сірководню, по отриманих кодах, відповідних концентраціям розчиненого сірководню в кожному з буферних

50 розчинів, одержують коефіцієнти  $c_1$  і  $c_0$  градувального рівняння, потім використовують розчини з різними заданими значеннями  $\Phi_{nz}$  кожного з  $n$  факторів впливу  $\Phi_n$ , де  $n=1,2,\dots,m$ , із одним і тим же значенням  $C_{sv}$  концентрації розчиненого сірководню, визначають вихідні коди  $N_{nz}$ , відповідні значенням  $\Phi_{nz}$ , де число  $z$  задається для кожного з факторів впливу  $\Phi_n$  залежно від допустимої погрішності перетворення, по отриманих значеннях  $N_{nz}$  вихідних кодів

55 визначають  $z$ -ті значення  $F_z(\Phi_{nz})$  функції впливу  $F_n(\Phi_n)$  для кожного з факторів впливу  $\Phi_n$  за формулою

$$F_z(\Phi_{nz}) = (c1 N_{nz} + c0) - pC_{SV}, \quad (3)$$

по значеннях  $F_z(\Phi_{nz})$  функції впливу і значеннях  $\Phi_{nz}$  впливаючого фактора вибирають вид апроксимуючої функції  $F_n(\Phi_n)$  з визначенням коефіцієнтів функції впливу для кожного з факторів впливу  $\Phi_n$ , використовуючи один з алгоритмів для розрахунку лінії тренда, а під час зондування середовища вимірюють поточні значення  $\Phi_{ni}$  кожного з  $n$  факторів впливу на дисоціацію розчиненого сірководню і визначають поточні значення  $C_{SVi}$  концентрації розчиненого сірководню за формулою

$$C_{SVi} = 10^{c1N_i + c0 - \sum_{n=1}^m F_n(\Phi_{ni})}, \quad (4)$$

де  $N_i$  - поточні значення вихідного коду перетворювача,

або додатково визначають контрольне значення  $C_{SV\text{контр}}$  концентрації розчиненого сірководню на глибині, де значення  $C_{SVi}$  максимально і рівно  $C_{SVi\text{max}}$ , способом, прийнятим за достовірний, наприклад, за допомогою прямого хімічного аналізу проби середовища, обчислюють коефіцієнт поправки  $K_{\Pi}$  за формулою

$$K_{\Pi} = \lg \frac{C_{SV\text{контр}}}{C_{SVi\text{max}}}, \quad (5)$$

і визначають поточні значення  $C_{SVi}$  концентрації розчиненого сірководню з урахуванням поправки за формулою

$$C_{SVi} = 10^{c1N_i + c0 - \sum_{n=1}^m F_n(\Phi_{ni}) + K_{\Pi}}. \quad (6)$$

Урахування впливаючих факторів, від яких залежить ступінь дисоціації розчиненого сірководню, дозволило оцінити сумарну концентрацію розчиненого сірководню в досліджуваному середовищі, переклавши інформаційне навантаження з батометрів на вимірники, різко зменшивши габарити зонда, оскільки суттєво впливаючих факторів не так вже і багато. Як показано вище, при традиційному методі вимірювань для збільшення роздільної здатності профілю необхідно збільшувати кількість батометрів. При цьому сучасний рівень техніки дозволяє виконати вимірників значно менше самих батометрів. Запропонований спосіб дозволив виключити цю суперечність.

Пояснимо запропонований спосіб визначення профілю розчиненого сірководню на прикладі дослідження сірководневої зони Чорного моря, оскільки динамічна рівновага гідрохімічних систем в ньому і велика потужність сірководневих вод полегшує цю ілюстрацію. Прийmemo погрішність вимірювання концентрації розчиненого сірководню, приведену до значення 100 мкМ, що знаходиться в межах шкали вимірювань, рівної 5 %.

Натурні випробування показали, що необхідно враховувати конкретні, впливаючі на дисоціацію розчиненого у водному середовищі сірководню, фактори, причому в різних середовищах - різні, кількість  $n$  яких встановлюють залежно від заданої погрішності вимірювання. Залишилося взнати - які саме фактори і в якій функціональній залежності вони впливають на показники приладу, щоб увійти до заданої погрішності.

З наведеного в роботі [10] профілю сірководню, отриманого на траверсі Ялти в грудні 2007 року, очевидно, що одним з суттєво впливаючих факторів на показники приладу є  $pH$  середовища.

Відомо, що розчинений у водних розчинах сірководень є слабою сірководневою кислотою. Рівновага концентрації іонів і молекулярної форми сірководневої кислоти визначається наступним рівнянням [11]

$$C_{\text{заг}} = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S], \quad (7)$$

або з урахуванням констант дисоціації  $K_1$  і  $K_2$

$$C_{\text{заг}} = [S^{2-}] \left( 1 + \frac{[H^+]}{K_1} + \frac{[H^+]^2}{K_1 \cdot K_2} \right), \quad (8)$$

де  $C_{\text{заг}}$  - загальна концентрація розчиненого в середовищі сірководню;

$[H^+]$  - концентрація іонів водню.

У принципі, якщо точно знати константи дисоціації  $K_1$  і  $K_2$ , і якби вони не змінювалися від складу водного середовища, по відомому рівнянню дисоціації розчиненого сірководню можна було одержувати профіль сірководню, заздалегідь проградувавши прилад в лабораторних

5 умовах. Проте в різних джерелах константи дисоціації  $K_1$  і  $K_2$  різні, хоча і близький порядок, і на практиці результати також різні. Тому заявником запропонований інший підхід при вирішуванні суперечності між реакцією перетворювача на іонну сірку і вимогою зміряти загальну концентрацію розчиненого в середовищі сірководню. В запропонованому способі при отриманні поточного значення показника розчиненого сірководню запропоновано враховувати ефект дисоціації розчиненого сірководню, вводючи поняття не константи дисоціації, а впливаючі фактори на дисоціацію розчиненого сірководню.

10 Згідно з паспортом на іоноселективний електрод градувальний коефіцієнт  $s_1$ , що характеризує його чутливість, не повинен залежати від складу середовища. В паспорті прямо вказано, що на інші іони електрод практично не реагує. Градувальний коефіцієнт  $s_0$  характеризує потенціал електрода порівняння, по відношенню до якого ведуться вимірювання, стандартний електродний потенціал інформаційного електрода [12, с. 280], а також зсув електронної схеми вторинного вимірювального перетворювача. В запропонованому технічному рішенні розв'язування суперечності між реакцією перетворювача на іонну сірку і вимогою зміряти весь розчинений в досліджуваному середовищі сірководень полягає в тому, що в

20 запропонованому способі при отриманні поточного значення показника розчиненого сірководню запропоновано враховувати ефект дисоціації розчиненого сірководню. При цьому виключена необхідність застосування касети з батометрами, що різко полегшує процес зондування середовища. Це вигідно відрізняє пропонований спосіб від способу-прототипу. У принципі, в прототипі також можна збільшити точність і інформативність між узятими пробами, прив'язавши до них профіль, але це можна здійснити тільки за рахунок збільшення кількості батометрів в касеті, тобто прямого збільшення габаритів приладу. В пропонованому технічному рішенні ця суперечність усунена.

Раніше було згадано, що результати отримання профілю розчиненого сірководню сильно залежать від  $pH$  досліджуваного середовища. В [11] наведена таблиця складових дисоційованого сірководню при різних значеннях  $pH$ . Таблиця складена за даними, обчисленими з відомого рівняння рівноваги концентрацій іонів і молекулярної форми дисоційованого сірководню [там же]. Якщо тепер значення цих складових прологарифмувати, тобто перевести в показники, відповідно,  $pHS^-$ ,  $pS^{2-}$  і  $pH_2S$ , то вимальовується наочна картина цієї залежності, наведена в роботі [13]. На фіг. 1 наведені результати двосхідчастої дисоціації

30 сірководню залежно від  $pH$  середовища. Межі  $pH$ , де залягає сірководень в Чорному морі, також відображені на фіг. 1 (область  $7,7 < pH < 8,2$ ) [12].

З наведеного на фіг. 1 графіка видно, що залежність компоненти  $S^{2-}$  від  $pH$  у межах залягання сірководню практично лінійна. Ця ж особливість витікає з рівняння рівноваги (8). Якщо в цьому рівнянні вираз в круглих дужках розкрити, підставивши коефіцієнти дисоціації  $K_1$  і  $K_2$ , і підставивши  $pH$  з меж залягання сірководню, наприклад, 8,05, отримаємо  $(1+0,1+6865,4)$ . Значеннями 1-й і 2-й складових можна нехтувати по порівнянню з 3-й, а показник третьої складової рівний  $-2pH$ , тобто залежність від  $pH$  лінійна, тільки знак для складової  $[S^{2-}]$  буде «плюс», а не «мінус», оскільки  $pH$  при її розрахунку опиняється в знаменнику. Тому для визначення поточного значення концентрації розчиненого сірководню достатньо знати показник

45 концентрації іонів  $S^{2-}$  і ввести функцію впливу  $pH - F_1(\Phi_1)$ , отримавши її в лабораторних умовах по двох точках таким чином:

Керуючись паспортом і інструкцією з експлуатацій на сульфід-селективний електрод, наприклад, XC-S-001ст [8], готують дві місткості з буферними розчинами з одним і тим же значенням  $pH$  9,18 і з різними значеннями  $pSV$ , наприклад, 2 і 3 ( $C_{SV1} = 100$  мкМ і  $C_{SV2} = 1000$  мкМ). Використовуючи коди  $N_{SV1}$  і  $N_{SV2}$ , отримані відповідно при концентраціях  $C_{SV1}$  і  $C_{SV2}$ ,

50 одержують градувальне рівняння (2) в лабораторних умовах при  $pH$  9,18.

Потім для оцінки впливу конкретного фактора середовища, наприклад,  $pH$ , готують місткість з концентрацією розчиненого сірководню  $C_{SV} = const$  із заданим значенням  $pH$ . Після чого або

використовують вже наявний буферний розчин, змінюючи в ньому значення  $pH$  до іншого заданого значення, наприклад до 6,86, або готують відповідний розчин в іншій місткості - це залежить від вживаної методики виготовлення розчинів. Наприклад, використовуємо вже готовий розчин, вживаний для градування перетворювача, з показником концентрації  $3$  ( $C_{SV} = 1000$  мкМ) і  $pH_1 = 9,18$ . Позначимо вихідний код, отриманий на виході приладу, як  $N_1$ . Потім готують місткість з тією ж концентрацією розчиненого сірководню, але з іншим значенням  $pH - pH_2$ , рівним, наприклад, 6,86, і фіксують вихідний код  $N_2$  перетворювача показника розчиненого сірководню. Коефіцієнт впливу фактора  $pH$  середовища  $K_{pH}$  розраховують за формулою

$$K_{pH} = \left( \frac{N_2}{N_1} - 1 \right) \cdot \frac{pH_1}{\Delta pH}, \quad (9)$$

де  $\Delta pH = pH_2 - pH_1$ .

Коректують поточний отриманий код  $N_i$  в процесі зондування середовища, використовуючи вираз

$$N_{кор} = \frac{N_i}{1 + K_{pH} \frac{\Delta pH}{pH_1}}. \quad (10)$$

Цей підхід вже застосовувався при виводі узагальненої формули корекції показника розчиненого сірководню в [10], але з перемножуванням значень впливаючих факторів. В результаті натурних випробувань заявника в Чорному морі зміряні значення концентрації розчиненого сірководню приладом не співпадали із значеннями, отриманими при прямому хімічному аналізі проб.

Помилка полягала в тому, що при даному підході піддавалися корекції обидві частини отриманого коду, як мультиплікативна, визначувана «крутизною» перетворювача, так і аддитивна, визначувана не тільки потенціалом електрода порівняння, по відношенню до якого ведуться вимірювання, стандартним електродним потенціалом інформаційного електрода, зсувом електронної схеми вторинного вимірювального перетворювача, як згадувалося вище, а і ефектом дисоціації розчиненого сірководню. Ефект дисоціації приводить лише до зміни кількості іонів сірки  $S^{2-}$  в досліджуваному середовищі, але не до зміни коефіцієнта передачі перетворювача і, тим більше, не до зміни потенціалу електрода порівняння, по відношенню до якого ведуться вимірювання, стандартного електродного потенціалу інформаційного електрода, зсуви електронної схеми вторинного вимірювального перетворювача.

Тому в заявленому винаході запропоновано в робочих умовах коректувати градувальне рівняння в його адитивній частині, не зачіпаючи коефіцієнт передачі, що відповідає за «крутизну» перетворення. В запропонованому способі здійснюють перетворення показника концентрації, а саму концентрацію обчислюють, при цьому реалізують корекцію, засновану на наступній логіці:

При вимірюванні поточного значення показника концентрації розчиненого сірководню в робочих умовах починають впливати фактори дисоціації і привносять додавання, як функції впливу, до значення показника, розрахованого по градувальному рівнянню (2). Наприклад, за відсутності інших впливаючих факторів, окрім  $pH$ , починає впливати перший суттєвий фактор дисоціації -  $pH$  і додається, як адитивна частина, до розрахованого по градувальному рівнянню у вигляді функції впливу  $F(pH)$

$$pSV_i = c_1 N_i + c_0 + F_i(pH). \quad (11)$$

При  $pH = pH_{tr}$ , де  $pH_{tr} - pH$  розчину, при якому проводилося градування перетворювача, в даному випадку 9,18, впливаючий фактор повинен бути відсутній, тобто функція впливу  $F_i(pH) = 0$ .

Залишилося визначити поточне значення  $F_i(pH)$  в процесі зондування за допомогою вимірника  $pH$ , яким, як правило, забезпечений гідрологічно-хімічний комплекс, і відняти його з поточного зміряного значення  $pSV_i$ .

Визначимо функцію впливу  $F(pH)$  від зміни фактора  $pH$  таким чином:

Послідовність приготування розчинів для визначення впливу першого суттєвого фактора дисоціації -  $\text{pH}$  - і послідовність фіксації вихідного коду була наведена вище для оцінки впливу  $\text{pH}$  на вихідний код приладу. Позначимо задане постійне значення показника концентрації в місткості з розчином як  $\text{pSV}$ , а отримані на виході приладу коди - як  $N_{11}, N_{12}, \dots, N_{1z}$ , враховуючи в індексі, що коди  $N_1, N_2, \dots, N_z$  - від першого впливаючого фактора. Підставляючи отримані на виході приладу коди  $N_{11}, N_{12}, \dots, N_{1z}$  в градувальне рівняння, отримаємо зміряні значення показників концентрації  $\text{pSV}_{11}, \text{pSV}_{12}, \dots, \text{pSV}_{1z}$ , схильні до впливу  $\text{pH}_1, \text{pH}_2, \dots, \text{pH}_z$ . Обчислимо значення функцій впливаючих факторів  $F_1(\text{pH}), F_2(\text{pH}), \dots, F_z(\text{pH})$  по формулах:

$$\begin{cases} F_1(\text{pH}) = \text{pSV}_{11} - \text{pSV}, \\ F_2(\text{pH}) = \text{pSV}_{12} - \text{pSV}, \\ \dots\dots\dots, \\ F_Z(\text{pH}) = \text{pSV}_{1Z} - \text{pSV}. \end{cases} \quad (12)$$

Враховуючи наведені вище міркування про лінійність залежності  $p^S$  від  $p^H$ , для здобуття вигляду апроксимуючої функції  $F(p^H)$  вистачає двох значень  $p^H$ , яка в цьому випадку набере вигляду

$$F(\text{pH}) = K_{\text{pH}}(\text{pH} - \text{pH}_1) + F_1(\text{pH}) \quad (13)$$

а при  $pH_1 = pH_{гр}$

$$F(\text{pH}) = K_{\text{pH}}(\text{pH} - \text{pH}_{\text{rp}}) \quad (14)$$

$$K_{pH} = \frac{F_2(pH) - F_1(pH)}{pH_2 - pH_1}$$

де

Відповідно поточне значення функції впливу  $F_i(pH_i)$

$$F_i(\text{pH}) = K_{\text{pH}} (\text{pH}_i - \text{pH}_{\text{Tr}}). \quad (15)$$

Визначаємо коректоване поточне значення показника  $pSV_{\text{ікор}}$  за формулою

$$pSV_{i\text{kop}} = pSV_i - F_i(pH) \quad (16)$$

або більш детально

$$pSV_{\text{икор}} = c1N_i + c0 - K_{pH}(pH_i - pH_{rp}). \quad (17)$$

Як бачимо, градувальні рівняння з коефіцієнтами  $c_1$  і  $c_0$  залишилися колишнім, лише видалений зсув, викликаний зміною кількості іонів сірки через дисоціацію сірководню у зв'язку із зміною  $pH$ . В робочих умовах це коректування відстежує загальну концентрацію розчиненого в середовищі сірководню при зміні фактора впливу  $pH$  за формулою

$$C_{SVi} = 10^{c1N_i + c0 - K_{pH}(pH_i - pH_{rp})}, \quad (18)$$

Якщо доведеться працювати в більш лужному середовищі, де залежність від  $pH$  нелінійна [13], то при отриманні функції впливу необхідно задавати більше двох значень  $pH$ , при одному і тому ж значенні показника концентрації  $pSV$ , і визначати вид функції впливу, використовуючи один з алгоритмів для розрахунку рівняння лінії тренда, наприклад, додаток Excel програми Microsoft Office.

На фіг. 2 наведені профілі розчиненого сірководню, отримані в експедиції науково-дослідного судна «Сапфир» на траверсі мису Фіолент 24 листопада 2009 року [14], відкоректовані по  $pH$  і зняті за допомогою батометрів (файлі 1241815 ("подъем+батометрия")). Порівнюючи ці профілі, ми бачимо, що відкоректований по  $pH$  профіль вже ближче відображає картину розподілу сірководню по глибини в порівнянні з профілем розчиненого сірководню, отриманим на траверсі Ялти в грудні 2007 року, проте дещо не співпадає з батометричними даними, особливо - в області з більшою концентрацією сірководню. Це свідчить про те, що на дисоціацію сірководню впливають ще фактори, які не відображені в рівнянні дисоціації (7). Лабораторні дослідження показали, що на дисоціацію сірководню помітно впливає також і солоність  $S$  досліджуваного середовища.



5 впливу від фактора  $pH$ .

10

20

$$|F_Z(S) = pSV_{2Z} - pSV. \quad (19)$$

25

$$F(S) = K_S(S - S_1) + F_1(S) \quad (20),$$

перетворювача,

$$F(S) = K_S(S - S_{rp}), \quad (21)$$

$$K_S = \frac{F_2(S) - F_1(S)}{S_2 - S_1}$$

30

$$F_i(S) = K_S(S_i - S_{rp}), \quad (22)$$

Визначаємо коректоване поточне значення показника  $pSV_{\text{ікор}}$  за формулою

$$pSV_{ikop} = pSV_i - \dot{F}_i(s), \quad (23)$$

або більш детально

$$pSV_{ikop} = c1N_i + c0 - K_S(S_i - S_{rp}), \quad (24)$$

де  $N_i$  - поточні значення вихідного коду перетворювача.

40

$$C_{SVi} = 10^{c1N_i + c0 - K_{pH}(pH_i - pH_{rp}) - K_S(S_i - S_{rp})}, \quad (25)$$

де  $S_i$  - поточне зміряне значення солоності.

Якщо діапазон зміни солоності досліджуваного водного середовища виявиться великим і залежність стане нелінійною, то при отриманні функції впливу  $F(S)$  необхідно задавати більше двох значень  $S$ , при одному і тому ж значенні показника концентрації  $pSV$ , і визначати вид функції впливу, використовуючи один з алгоритмів для розрахунку рівняння лінії тренда, наприклад, в додатку Excel програми Microsoft Office.

Якщо позначити впливаючий фактор  $pH$  як  $\Phi_1$ , впливаючий фактор солоності  $S$  - як  $\Phi_2$ , задана кількість факторів впливу -  $n$ , задана кількість значень одного з  $n$  факторів - як  $z$ , і, відповідно, задане значення впливаючого фактора - як  $\Phi_{nz}$ , то  $z$ -те значення функції впливу  $F_n(\Phi_n)$  від цього фактора можна позначити як  $F_z(\Phi_{nz})$  і обчислювати за формулою

$$F_z(\Phi_{nz}) = (c_1 N_{nz} + c_0) - pC_{SV} \quad (26)$$

Поточні значення  $n$ -го впливаючого фактора позначимо як  $\Phi_{ni}$ , функції впливу від поточних значень - як  $F_n(\Phi_{ni})$ , і з урахуванням того, що функції впливу можуть бути нелінійними, узагальнена формула визначення поточного значення концентрації розчиненого сірководню матиме вигляд

$$C_{SVi} = 10^{c_1 N_i + c_0 - \sum_{n=1}^m F_n(\Phi_{ni})} \quad (27)$$

Порівнюючи профілі розчиненого сірководню, наведені на фіг. 2, ми бачимо, що відкоректований по  $pH$  і по солоності  $S$  профіль практично співпадає з результатом, отриманим за допомогою аналізу проб, відібраних батометрами. Відхилення між ними на глибинах 285,5 м, 220,9 м, 186,86 м, 169,57 м, 157,06 м склали 1 мкМ, 0,6 мкМ, 2,2 мкМ, 2,4 мкМ, 4,7 мкМ відповідно і увійшли до заданої погрішності 5 %, наведену до значення 100 мкМ. Мало того, при низьких концентраціях сірководню запропонований метод має перевагу перед прототипом не тільки по ступеню автоматизації, але і по чутливості, оскільки проби, відібрані батометрами, часом не витримують транспортування до лабораторного столу. В роботі [15, с. 38] відображено, що мінімально визначувані концентрації розчиненого сірководню чисто хімічним методом - порядку 1,9 мкМ, а в прототипі саме цим методом проводять градування приладу. На фіг. 3 показані вищезазначені профілі в збільшеному масштабі, на якій видно, що на глибині 100 м відображається сірководень на рівні 0,13 мкМ завдяки високій чутливості іоноселективного електрода. Тільки, на відміну від методу-прототипу, в запропонованому методі враховуються фактори дисоціації на кожній ділянці глибини відповідно до наявної частотної роздільної здатності приладу.

Суть заявленого винаходу характеризується еквівалентними ознаками, включеними у формулу винаходу у вигляді альтернативи. Ці еквівалентні ознаки характеризують завершальну операцію способу - обчислення поточних значень  $C_{SVi}$  концентрації розчиненого сірководню, і не можуть бути узагальнені одним поняттям, яки відображають дії, що проводяться, в першому і другому варіантах цього завершального обчислення.

Пояснюється це наступним. В більшості випадків поточні значення  $C_{SVi}$  концентрації розчиненого сірководню визначають за формулою (4). Особливістю способу є те, що градування приладу проводиться зовні процесу вимірювань, на лабораторному столі до початку зондування середовища. Тому у разі визначення профілю сірководню у водоймищі, структура якого недостатньо вивчена, неможливо наперед знати всі фактори, які суттєво впливають на дисоціацію розчиненого сірководню, і врахувати їх - якийсь з факторів впливу середовища може виявитися неврахованим при використуванні цієї формули (4).

Визначимо, як впливає неврахований фактор дисоціації на погрішність вимірювання концентрації розчиненого сірководню. Представимо зміряне поточне значення концентрації у вигляді рівняння

$$C_{SVi} = 10^{c_1 N_i + c_0 + F_n(\Phi^*)} \quad (28)$$

де  $F_n(\Phi^*)$  - узагальнена функція впливу від неврахованого фактора дисоціації  $\Phi^*$ , залежність якої від  $\Phi^*$  невідома.

Приймемо її за змінну і розрахуємо погрішність вимірювання поточного значення концентрації розчиненого сірководню як частинну похідну від цієї функції впливу:

$$\frac{dC_{SV_i}}{dF_n(\Phi^*)} = 10^{c1N_i + c0^*} \cdot 10^{F_n(\Phi^*)} \cdot 2,3 \quad (29)$$

З отриманого виразу видно, що при постійному неврахованому факторі дисоціації  $\Phi^*$  погрішність вимірювання росте із зростанням концентрації розчиненого сірководню, визначуваного першим співмножником виразу.

Для зменшення погрішності від неврахованого фактора дисоціації невраховане значення узагальненої функції впливу запропоновано врахувати шляхом вимірювання контрольного значення концентрації розчиненого сірководню  $C_{SV_{\text{контр}}}$ , близьке до максимального значення  $C_{SV_{\text{max}}}$ , індукованого приладом, за допомогою аналізу проби, відібраної батометром, на тій же глибині, де зміряє значення близько до максимального, способом, прийнятим за достовірний, наприклад, за допомогою прямого хімічного аналізу. Обчислюють невраховане значення цієї функції як коефіцієнт поправки  $K_{\Pi}$  за формулою

$$K_{\Pi} = \lg \frac{C_{SV_{\text{контр}}}}{C_{SV_{\text{imax}}}}, \quad (30)$$

і визначають поточні значення концентрації розчиненого сірководню з урахуванням неврахованого при градуванні впливаючого фактора за формулою

$$C_{SV_i} = 10^{c1N_{pi} + c0 + \sum_{n=1}^m F_n(\Phi_{pi}) + K_{\Pi}} \quad (31)$$

На великих глибинах, де мінливість концентрації розчиненого сірководню невисока, але є вірогідність наявності невідомих факторів впливу, наприклад, унаслідок тектонічних природних процесів, з певним ступенем достовірності можна як  $C_{SV_{\text{контр}}}$  використовувати значення з бази даних заявника або з міжнародної бази даних цього параметра.

Перевагою запропонованого методу є те, що навіть для вимірювання контрольного значення, щоб підвищити точність, потрібен всього один батометр, що значно підвищує ступінь автоматизації в порівнянні з прототипом.

Ще однією важливою перевагою запропонованого способу є те, що він застосовний не тільки для отримання профілю концентрації розчиненого сірководню, але і для експрес-дослідження інших речовин, дисоціюючих у водному середовищі.

Джерела інформації:

1. Скопинцев Б. А. Формирование современного химического состава вод Черного моря. - Л.: Гидрометеиздат, 1975. - 336 с.

2. 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.

3. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия: Изд.2-е, перераб. / Л. И. Антропов - М.: Высшая школа, 1969.- 512 с.

4. Забурдаев В. И, Нечесин Е. Г, Кирющенко И. Г. «Опыт использования зонда «Исток-7» для измерения растворенного кислорода, показателя ионов водорода и определение верхней границы сероводородной зоны». Школа «Автоматизация гидрологических исследований». Тезисы докладов, Севастополь, 1992, С. 48-52.

5. Забурдаев В. И. К вопросу методики выполнения высокоточных измерений гидрологических и гидрохимических элементов морской воды СТД - зондом «ИСТОК-7»/ В. И. Забурдаев, И. Г. Кирющенко, А. Ф. Иванов, А. Н. Клидзио, Е. Г. Нечесин, В. А. Присекин //Морское и экологическое приборостроение: Сб. тр. международного НТС МГИ НАН Украины - Севастополь, 1995. - С. 57-59.

6. ГОСТ 22387.2-97, МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ «Методы определения сероводорода и меркаптановой серы».

7. 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. - С. 170-172. - прототип.

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

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

10. Отчет о научно-исследовательской работе «Разработка методики оперативного обнаружения аномальных концентраций сероводорода в Черном море»././ Морской гидрофизический институт НАН Украины, 2007 г.

11. Алексеев В. Н. Количественный анализ. - М.: Химия, 1972. - 504 с.

12. Глинка Н. Л. Общая химия: Учебное пособие для вузов: Изд.20-е, перер. / Под ред. Рабиновича В. А. - Л.: Химия, 1979 - 720 с.

13. 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 НАНУ, 1998. - С. 72-73.

14. Отчет о научно-исследовательской работе «Методика определения зон выделения сероводорода в придонных областях»././Морской гидрофизический институт НАН Украины, 2009.

15. Еремеева Л. В. Гидрохимические исследования в 33 рейсе научно-исследовательского судна «Профессор Колесников»/ Еремеева Л. В., Романов А. С., Овсяный Е. И., Долотов В. В., Коновалов С. К./ Препринт МГИ НАН Украины - Севастополь.: Изд-во СО «ЭКОСИ - Гидрофизика», 1995. - 42 с.

## ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Спосіб визначення профілю розподілу розчиненого сірководню у водному середовищі, який полягає в тому, що середовище зондують перетворювачем, що містить іоноселективний електрод, що реагує на іони двовалентної сірки, і електрод порівняння, перетворюють отримані поточні потенціали іоноселективного електрода, по відношенню до потенціалу електрода порівняння, у вихідні коди, здійснюють градування перетворювача, по отриманих значеннях вихідних кодів з використанням отриманих коефіцієнтів  $c_1$  і  $c_0$  градувального рівняння визначають поточні значення показника концентрації розчиненого сірководню, по яких визначають поточні значення  $C_{SVi}$  концентрації розчиненого сірководню, який **відрізняється** тим, що перетворювач градуують в буферних розчинах з різними заданими значеннями концентрації розчиненого сірководню і з однаковими значеннями кожного з  $n$  заданих факторів  $\Phi_n$ , що впливають на дисоціацію розчиненого сірководню, по отриманих кодах, відповідних концентраціям розчиненого сірководню в кожному з буферних розчинів, одержують коефіцієнти  $c_1$  і  $c_0$  градувального рівняння, потім використовують розчини з різними заданими значеннями  $\Phi_{nz}$  кожного з  $n$  факторів впливу  $\Phi_n$ , де  $n=1,2,\dots,m$ , і з одним і тим же значенням  $pC_{SV}$  показника концентрації розчиненого сірководню, визначають вихідні коди  $N_{nz}$ , відповідні значенням  $\Phi_{nz}$ , де число  $z$  задається для кожного з факторів впливу  $\Phi_n$  залежно від допустимої погрішності перетворення, по отриманих значеннях  $N_{nz}$  вихідних кодів визначають  $z$ -ті значення  $F_z(\Phi_{nz})$  функції впливу  $F_n(\Phi_n)$  для кожного з факторів впливу  $\Phi_n$  за формулою

$$F_z(\Phi_{nz}) = (c_1 N_{nz} + c_0) - pC_{SV},$$

по значеннях  $F_z(\Phi_{nz})$  функції впливу і значеннях  $\Phi_{nz}$  кожного з впливаючих факторів вибирають вид апроксимуючої функції  $F_n(\Phi_n)$  з визначенням коефіцієнтів функції впливу для кожного з факторів впливу  $\Phi_n$ , використовуючи один з алгоритмів для розрахунку лінії тренда, а під час зондування середовища вимірюють поточні значення  $\Phi_{ni}$  кожного з  $n$  факторів впливу на дисоціацію розчиненого сірководню і визначають поточні значення  $C_{SVi}$  концентрації розчиненого сірководню за формулою

$$C_{SVi} = 10^{c_1 N_i + c_0 - \sum_{n=1}^m F_n(\Phi_{ni})},$$

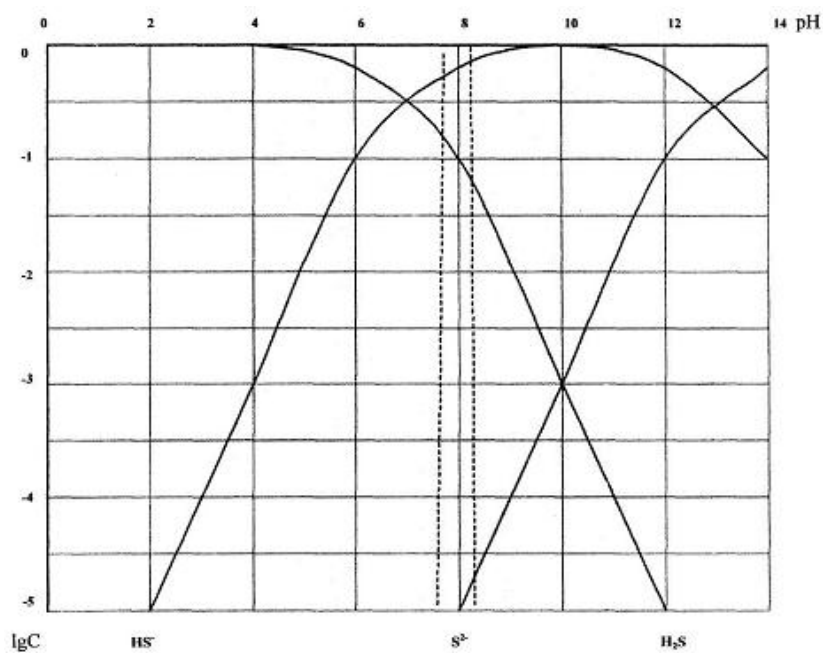
де  $N_i$  - поточні значення вихідного коду перетворювача,

або додатково визначають контрольне значення  $C_{SV_{\text{контр}}}$  концентрації розчиненого сірководню на глибині, де значення  $C_{SV_i}$  максимальне і рівне  $C_{SV_{\text{max}}}$ , способом, прийнятим за достовірний, наприклад, за допомогою прямого хімічного аналізу проби середовища, обчислюють коефіцієнт поправки  $K_{\Pi}$  за формулою

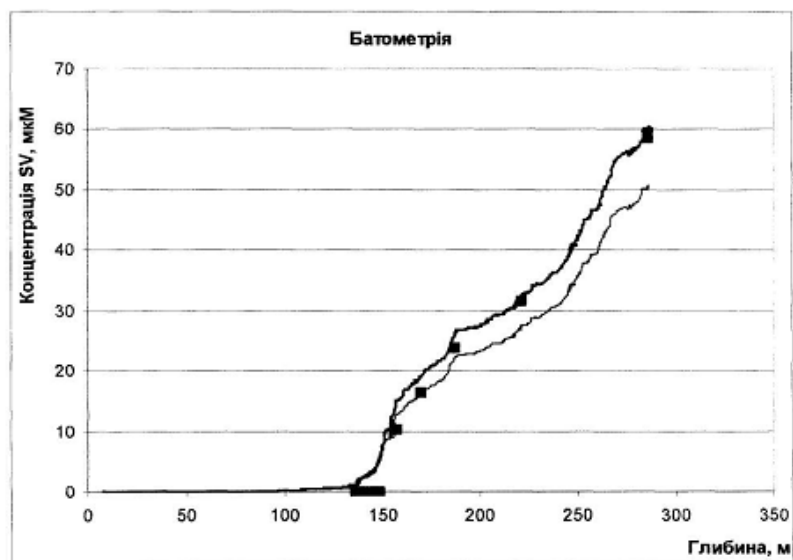
$$5 \quad K_{\Pi} = \lg \frac{C_{SV_{\text{контр}}}}{C_{SV_{i\text{max}}}}$$

і визначають поточні значення  $C_{SV_i}$  концентрації розчиненого сірководню з урахуванням поправки за формулою

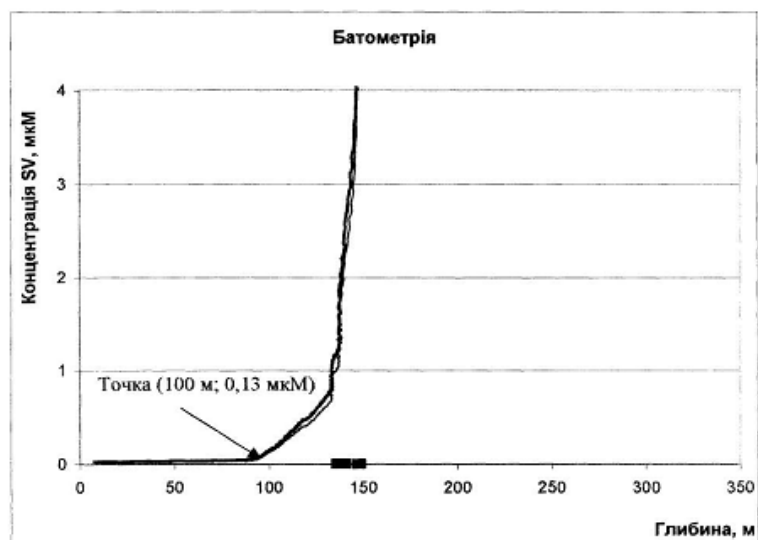
$$10 \quad C_{SV_i} = 10^{c1N_i + c0 - \sum_{n=1}^m F_n(\Phi_{ni}) + K_{\Pi}}.$$



Фіг. 1



Фіг. 2



Фіг. 3

---

Комп'ютерна верстка І. Скворцова

---

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