



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **106316** (13) **C2**
(51) МПК (2014.01)
G01N 27/00

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

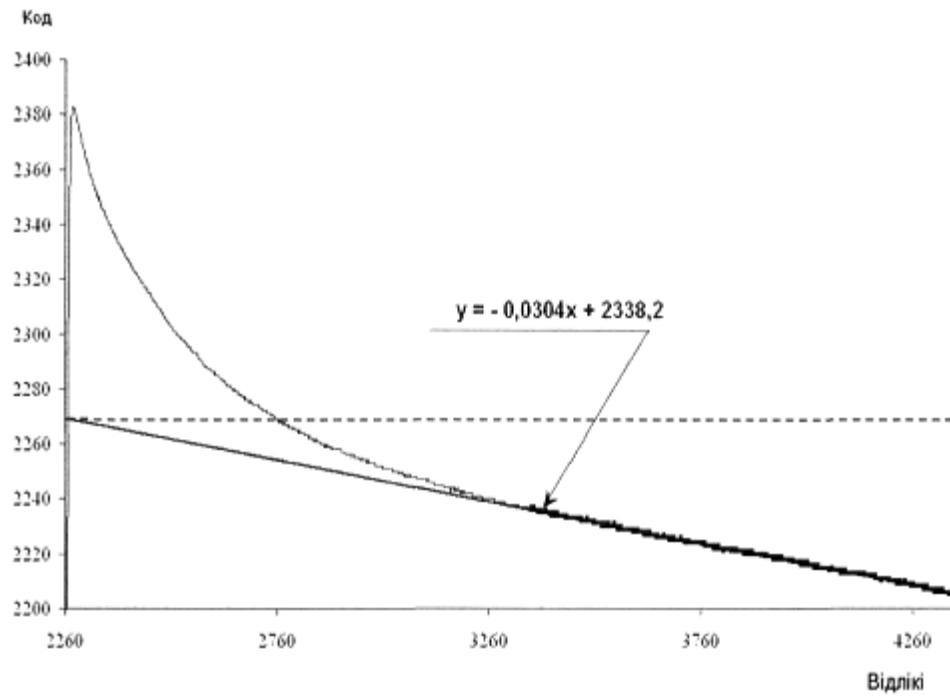
(21) Номер заявки:	а 2013 06972	(72) Винахідник(и):	Кірющенко Ігор Георгійович (UA)
(22) Дата подання заявки:	03.06.2013	(73) Власник(и):	МОРСЬКИЙ ГІДРОФІЗИЧНИЙ ІНСТИТУТ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ,
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	11.08.2014		вул. Капітанська, 2, м. Севастополь, АР Крим, 99000 (UA)
(41) Публікація відомостей про заявку:	10.10.2013, Бюл.№ 19	(74) Представник:	Фоміна Ганна Георгіївна
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	11.08.2014, Бюл.№ 15	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	UA 98700 C2; 11.06.2012; UA 25670 U; 10.08.2007; RU 2006140359 A; 20.05.2008; RU 2053509 C1; 27.01.1996; RU 2279066 C1; 27.06.2006; US 2013/0046478 A1; 21.02.2013; US 2008215254 A1; 04.09.2008; 29 стор.;

(54) СПОСІБ ГРАДУЮВАННЯ ВИМІРЮВАЛЬНОГО ПЕРЕТВОРЮВАЧА ПОКАЗНИКА КОНЦЕНТРАЦІЇ СУЛЬФІД-ІОНІВ S^{2-} У ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

(57) Реферат:

Винахід належить до області метрології гідрохімічних вимірників і 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 сульфід-іонів розчинених речовин. Спосіб градуювання вимірювального перетворювача показника концентрації сульфід-іонів S^{2-} у водному середовищі полягає у витримуванні перетворювача заданий час в n буферних розчинах з різними заданими концентраціями сульфід-іонів S^{2-} і визначенні n сталих значень вихідного сигналу. Після цього будують градувальну характеристику шляхом побудови відомої апроксимуючої лінії по отриманих n сталих значеннях вихідного сигналу. Для кожного з n буферних розчинів виділяють тривалу ділянку часу, на якій вихідний сигнал зменшується з постійною швидкістю. Отримані на цій ділянці несталі значення вихідного сигналу додатково апроксимують прямою лінією. За сталі значення вихідного сигналу приймають точку перетину отриманої прямої лінії з фронтом зміни вихідного сигналу на зміну концентрації сульфід-іонів S^{2-} в розчині. Технічним результатом винаходу є зменшення погрішності вимірювання показника концентрації розчиненого сірководню в робочих умовах за рахунок можливості визначати сталі значення вихідного сигналу перетворювача при несталій концентрації сульфід-іонів S^{2-} в буферному розчині в лабораторних умовах.

UA 106316 C2



Фіг.

Винахід належить до області метрології гідрохімічних вимірників і 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.

5 При експлуатації гідрографічних і екологічних зондів з вимірниками сірководню, про концентрацію якого судять по концентрації сульфід-іонів S^{2-} і впливаючих факторів, наприклад, рН [1], виникає необхідність градування зондів в умовах тривалих експедицій.

Відомий спосіб градування вимірника концентрації сульфід-іонів S^{2-} у водному середовищі, при якому вимірник концентрації сульфід-іонів S^{2-} витримують певний час на заданому горизонті
10 для отримання сталого значення і там же відбирають пробу. Показання вимірника порівнюють з пробами з відповідними значеннями концентрації сульфід-іонів S^{2-} по глибині, які досліджують прямим хімічним аналізом. По отриманих значеннях вихідного сигналу вимірника і відповідних їм значеннях концентрації сульфід-іонів S^{2-} обчислюють коефіцієнти прийнятої моделі градувальної характеристики [2]. Проте цей спосіб вимагає додаткових людських ресурсів -
15 загін хіміків-аналітиків і тимчасових ресурсів - індивідуальне градування на кожній станції, щоб зменшити вплив факторів, від яких суттєво залежить концентрація сульфід-іонів S^{2-} при дисоціації молекулярної форми сульфідів, наприклад, рН досліджуваного середовища. Крім того, дрейф судна, хитання при поганій погоді не дозволяють отримати стале значення вихідного сигналу.

20 Найближчим до винаходу по сукупності суттєвих ознак і технічної суті є лабораторний спосіб градування первинного вимірювального перетворювача показника концентрації сульфід-іонів S^{2-} , викладений в методиці перевірки і паспорті з інструкцією з експлуатації на сульфідселективний електрод ХС-S-001, що випускається Санкт-Петербурзькою фірмою "Сенсорні системи" [3].

25 Спосіб полягає в наступному. Первинний вимірювальний перетворювач поміщають з промивального розчину в перший буферний розчин з концентрацією сульфід-іонів S^{2-} , рівною 100 мкмоль/л, витримують заданий час при постійному перемішуванні з фіксованою швидкістю і зчитують перше стале значення вихідного сигналу перетворювача. Після цього первинний вимірювальний перетворювач поміщають в другий буферний розчин з концентрацією сульфід-іонів S^{2-} , рівною 1000 мкмоль/л, витримують заданий час при постійному перемішуванні з тією ж
30 фіксованою швидкістю і зчитують друге стале значення вихідного сигналу перетворювача. Отримані сталі значення вихідного сигналу апроксимують лінією, описуваною рівнянням в інструкції з експлуатації на первинний вимірювальний перетворювач (сульфідселективний електрод ХС-S-001). Ця лінія може бути не тільки прямою, як вказано в [3], але і іншого вигляду,
35 залежно від вибраної моделі перетворювача [2]. Визначають градувальні коефіцієнти перетворювача за допомогою заданого алгоритму наближення. В конкретному випадку заявником використовувався широко відомий автоматичний алгоритм програми EXCEL - "параметри лінії тренда".

Схожими з ознаками заявленого винаходу є такі ознаки прототипу: перетворювач
40 витримують заданий час в n буферних розчинах з різними заданими концентраціями сульфід-іонів S^{2-} , визначають n сталих значень вихідного сигналу перетворювача в кожному з буферних розчинів, починаючи від розчину з меншою концентрацією до розчину з більшою концентрацією, і будують градувальну характеристику шляхом побудови апроксимуючої відомої лінії по отриманих n сталих значеннях вихідного сигналу, де n залежить від вигляду градувальної
45 характеристики.

Необхідно звернути увагу, що в інструкції з експлуатації [3] на сульфідселективний електрод ХС-S-001 підкреслено, що концентрація сульфід-іонів S^{2-} сильно залежить від рН розчинів. Тому для обліку впливу цього фактора при вимірюванні показника концентрації розчиненого сірководню доводиться визначати стале значення вихідного сигналу вимірювального
50 перетворювача в буферних розчинах з тими ж мольними концентраціями сульфід-іонів S^{2-} , але з різними значеннями рН, відповідними очікуваним значенням рН в досліджуваних середовищах [4].

Недоліком прототипу є наявність погрешності градування через відсутність сталого вихідного значення - показання перетворювача після помітних перехідних процесів
55 продовжують зменшуватися з постійною швидкістю.

Це добре ілюструє наведена часова характеристика перетворювача, яка отримана в процесі стрибкоподібної зміни показника концентрації сульфід-іонів S^{2-} в буферному розчині з рН, рівним 6,86, від більш низької концентрації до рS=3 (1000 мкмоль/л). Початок шкали вихідного сигналу перетворювача $N_{\text{вих}}=0$ відповідає показнику рS=0 (1 мкмоль/л). При цьому перепад
60 вихідного сигналу перетворювача від рS=0 до рS=3 складає 2270 од.мол.р.

Хай при градуванні перетворювача показника концентрації сульфід-іонів S^{2-} стрибкоподібна зміна концентрації проведена на 2260 відліку, а час між відліками складає 0,06 с. На 4260 відліку припинена фіксація вихідного сигналу перетворювача, що відповідає часу вимірювання $(4260-2260) \times 0,06 \text{ с} = 120 \text{ с}$, як в паспорті і інструкції з експлуатації [3] - 2 хв. Виходячи з наведеної перехідної характеристики, можна припустити, що якби концентрація сульфід-іонів S^{2-} в буферному розчині встановилася відразу, то сталий процес пройшов би в часі по пунктирній лінії на рівні вихідного сигналу перетворювача $N_{\text{ст}}=2270$. Через 2 хв, як пропонують в паспорті і інструкції з експлуатації [3], вихідний сигнал перетворювача $N_{\text{ст}}$ складе вже 2210, тобто на 60 од. мол. р. нижче. Приймавши цей рівень вихідного сигналу за сталі значення при реальних вимірюваннях в середовищах з рН, близьких до 6,86, помилка в 60 од. мол. р. приведе до погрішності ΔpS вимірювання показника концентрації сульфід-іонів S^{2-} , рівної

$$\Delta pS = (100 \% / 2270) \cdot 60 = 2,64 \%,$$

а при отриманні зміряної концентрації до ще більшої погрішності, при цьому значення концентрації S^{2-} рівно

$$S^{2-} = 10^{0,0264} \cdot 1000 \text{ мкмоль/л} = 1062,7 \text{ мкмоль/л},$$

тобто завищеного результату на 6,27 %, оскільки будь-який помилковий приріст в показнику еквівалентний зміні коефіцієнта на $10^{\Delta pS}$.

Це явище - відсутність сталого вихідного значення - можна пояснити таким чином. Відомо, що при гідролізі сульфиду натрію утворюються іони HS^- [5]. З рівняння рівноваги [1] відомо також, що наявність іонів HS^- припускає і утворення молекулярного сірководню H_2S , що добре відчувається, коли він випаровується з буферного розчину, зменшуючи кількість сульфід-іонів S^{2-} в розчині. Разом з випаровуванням зменшення кількості сульфід-іонів S^{2-} відбувається також через окислення сірководню до сульфатів, що і відбувається в розбавлених розчинах сульфідів в лабораторних умовах [6, с. 179]. При необхідному перемішуванні буферного розчину з фіксованою швидкістю і спостерігається ізодромний ефект і особливо він помітний при малих концентраціях сульфід-іонів S^{2-} при менш лужних значеннях рН. Якщо під системою розуміти не тільки вимірник з сульфідселективною електродною системою, але і досліджуване середовище, що піддається зміні під впливом впливаючих факторів на кількість сульфід-іонів S^{2-} , то з теорії систем автоматичного регулювання відомо, що подібну часову характеристику має ізодромна ланка [7, с. 85] з від'ємним коефіцієнтом передачі інтегрування в передатній функції. З перехідної функції цієї ланки видно, що, якби не було постійної зміни вихідного сигналу при постійному перемішуванні розчину в лабораторних умовах, те сталі значення вихідного сигналу визначалося б тільки коефіцієнтом передачі вимірника, яке співпадає з точкою перетину фронту (моменту зміни вхідного параметра) з похилою прямою. В натурних умовах ізодромний ефект відсутній, оскільки кисень і інтенсивне природне перемішування в сірководневій зоні відсутні, наприклад, на глибині більше 150 м в Чорному морі і дисоціація сірководню має сталий характер на час його вимірювання. Тому дотепер і був зручний багаторесурсний спосіб-аналог, а застосовувати лабораторний спосіб-прототип незручно через невизначеність сталого процесу.

В основу винаходу поставлена задача створення способу градування вимірювального перетворювача показника концентрації сульфід-іонів S^{2-} у водному середовищі, в якому за рахунок обліку ізодромного ефекту в розчині сульфід-іонів S^{2-} забезпечується нова технічна властивість - можливість визначати сталі значення вихідного сигналу перетворювача при несталій концентрації сульфід-іонів S^{2-} в буферному розчині в лабораторних умовах. Вказана нова властивість обумовлює досягнення технічного результату винаходу - зменшення погрішності вимірювання показника концентрації розчиненого сірководню в робочих умовах.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі градування вимірювального перетворювача показника концентрації сульфід-іонів S^{2-} у водному середовищі, який полягає в тому, що перетворювач витримують заданий час в n буферних розчинах з різними заданими концентраціями сульфід-іонів S^{2-} , визначають n сталих значень вихідного сигналу перетворювача в кожному з буферних розчинів, починаючи від розчину з меншою концентрацією до розчину з більшою концентрацією, і будують градувальну характеристику шляхом побудови відомої апроксимуючої лінії по отриманих n сталих значеннях вихідного сигналу, де n залежить від виду градувальної характеристики, новим є те, що для кожного з n буферних розчинів виділяють тривалу ділянку часу, на якій вихідний сигнал зменшується з постійною швидкістю, отримані на цій ділянці несталі значення вихідного сигналу додатково апроксимують прямою лінією, а за сталі значення вихідного сигналу приймають точку перетину отриманої прямої лінії з фронтом зміни вихідного сигналу на зміну концентрації сульфід-іонів S^{2-} в розчині.

Пояснимо запропонований спосіб градування вимірника концентрації сульфід-іонів S^{2-} у водному середовищі, використовуючи часову характеристику перетворювача, зображену на

рисунку. При зміні концентрації сульфід-іонів S^{2-} при переміщенні перетворювача з розчину з однією концентрацією у розчин з іншою концентрацією, наприклад, з промивального розчину в перший буферний, починається перехідний процес надходження сульфід-іонів S^{2-} до сульфідселективного електрода. Цей процес може мати різний характер залежно від того, в якому стані іони увійдуть до контакту з чутливою частиною конструкції електрода вже розбавлені розчином або більш концентровані, як в нашому випадку, однократно або багато разів, залежно від турбулентності в буферному розчині. Після перехідного процесу починається повільне, але з постійною швидкістю, падіння вихідного сигналу вимірювального перетворювача, викликане реакцією сульфід-іонів S^{2-} з компонентами буферного розчину і виходом молекулярного сірководню H_2S з розчину. Заявник пропонує в кожному з n буферних розчинів із заданою концентрацією сульфід-іонів S^{2-} витримувати вимірник до тих пір, поки вихідний сигнал не стане зменшуватися з однаковою швидкістю на тривалій ділянці часу. Ця лінія відображена на рисунку більш жирною лінією. Відрізок часу, де сигнал зменшується з однаковою швидкістю на тривалій ділянці часу, можна визначити експериментально залежно від вживаних метрологічних засобів. Отримані несталі значення вихідного сигналу перетворювача на цій ділянці часу апроксимують похилою прямою лінією, ігноруючи перехідні процеси перед цією похилою прямою. Визначають точку перетину цієї лінії з фронтом зміни вихідного сигналу на зміну концентрації сульфід-іонів S^{2-} в буферному розчині або аналітично, визначивши параметри рівняння цієї лінії в процесі апроксимації, або графічно, продовживши її до перетину з фронтом, а точку перетину, отриману аналітично або графічно, приймають за стаке значення вихідного сигналу перетворювача. Таким чином нестале значення вихідного сигналу перетворювача через заданий проміжок часу не входить в масив значень в процес апроксимації при побудові його градувальної характеристики, а значить, і виключається або суттєво зменшується погрішність, що викликана несталим вихідним значенням перетворювача.

Ще однією важливою гідністю запропонованого способу є те, що він застосовний не тільки для градування вимірювальних перетворювачів показника концентрації сульфід-іонів S^{2-} , але і інших вимірювальних перетворювачів показника концентрації хімічних компонент з нестійкою їх концентрацією в лабораторних умовах і лінійною мінливістю показника концентрації в часі, наприклад, летючих або накопичуваних при абсорбції.

Спосіб здійснюють таким чином.

1. Перетворювач витримують заданий час в першому буферному розчині після підготовчого розчину, відповідно до інструкції з експлуатації [3], з концентрацією сульфід-іонів S^{2-} , меншою, ніж в наступному буферному розчині.

2. Визначають момент фронту, де відбувається різкий перепад вихідного сигналу перетворювача при перепаді концентрації сульфід-іонів S^{2-} .

3. Виділяють тривалу ділянку часу, на якій вихідний сигнал перетворювача зменшується з постійною швидкістю. Ця лінія відображена на рисунку більш жирною лінією.

4. Отримані несталі значення вихідного сигналу перетворювача на цій ділянці часу апроксимують похилою прямою лінією, ігноруючи перехідні процеси до цієї похилої прямої.

5. Визначають точку перетину цієї лінії з фронтом змінного вихідного сигналу на зміну концентрації сульфід-іонів S^{2-} або аналітично, визначивши параметри рівняння цієї лінії в процесі апроксимації, або графічно, продовживши її до перетину з фронтом, а точку перетину, отриману аналітично або графічно, приймають за стаке значення вихідного сигналу перетворювача.

6. Змінюють дію концентрації сульфід-іонів S^{2-} на перетворювач або переміщенням перетворювача з розчину з меншою концентрацією в розчин з більшою концентрацією, або додаванням початкового більш концентрованого розчину, як вказано в інструкції з експлуатації [3].

7. Повторюють послідовність дій 2-6 в решті, більш концентрованих, буферних розчинів.

8. Будують градувальну характеристику шляхом побудови апроксимуючої відомої лінії по отриманих n сталих значеннях вихідного сигналу, де n залежить від виду градувальної характеристики.

ВИКОРИСТАНІ ДЖЕРЕЛА:

1. Алексеев В.Н. Количественный анализ. - М.: Химия, 1972. - 504 с.
2. Забурдаев В.И., Иванов А.Ф., Греков Н.А., Кирющенко И.Г., Клидзю 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.

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

4. Патент України № 98700 на винахід "Спосіб визначення профілю розподілу розчиненого сірководню у водному середовищі", автор Кірющенко І.Г., опубл. 11.06.2012, Бюл. № 1.

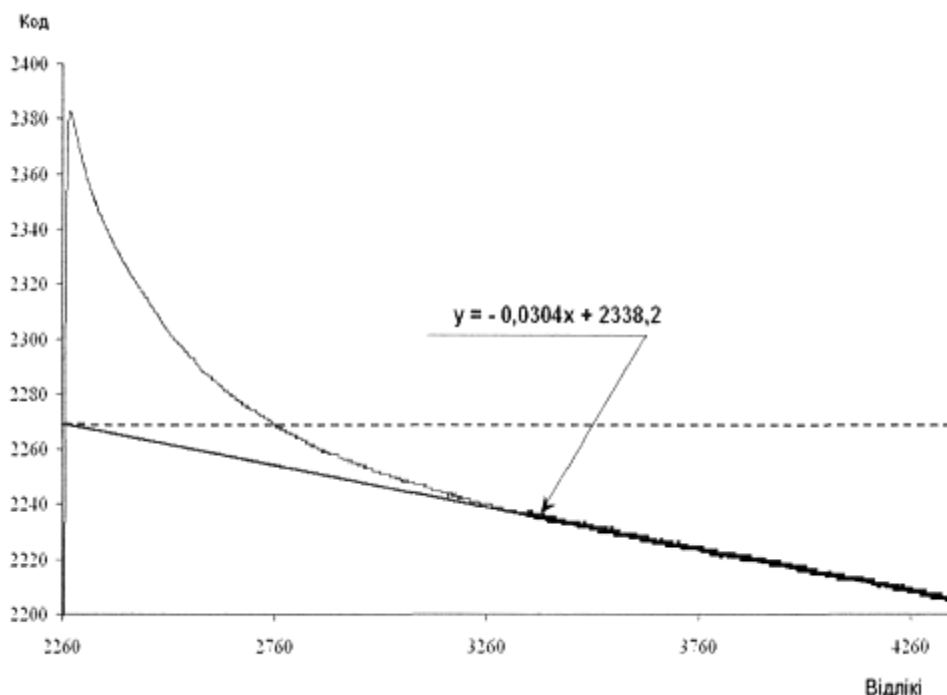
5. Глинка Н.Л. Общая химия: Учебное пособие для вузов: Изд.20-е, перер. / Под. ред. Рабиновича В.А. - Л.: Химия, 1979 - 720 с.

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

7. Бесекерский В.А., Попов Е.П. Теория систем автоматического регулирования. - М.: Наука, 1975. - 768 с.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

- 15 Спосіб градування вимірювального перетворювача показника концентрації сульфід-іонів S^{2-} у водному середовищі, який полягає в тому, що перетворювач витримують заданий час в n буферних розчинах з різними заданими концентраціями сульфід-іонів S^{2-} , визначають n сталих значень вихідного сигналу перетворювача в кожному з буферних розчинів, починаючи від розчину з меншою концентрацією до розчину з більшою концентрацією, і будують градувальну
- 20 характеристику шляхом побудови відомої апроксимуючої лінії по отриманих n сталих значеннях вихідного сигналу, де n залежить від виду градувальної характеристики, який **відрізняється** тим, що для кожного з n буферних розчинів виділяють тривалу ділянку часу, на якій вихідний сигнал зменшується з постійною швидкістю, отримані на цій ділянці несталі значення вихідного сигналу додатково апроксимують прямою лінією, а за сталі значення вихідного сигналу
- 25 приймають точку перетину отриманої прямої лінії з фронтом зміни вихідного сигналу на зміну концентрації сульфід-іонів S^{2-} в розчині.



Комп'ютерна верстка Д. Шеверун

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