



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **126020** (13) **C2**
(51) МПК

G01N 27/49 (2006.01)
G01N 27/26 (2006.01)
G01N 27/453 (2006.01)
G01N 27/07 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: **а 2018 12339**
(22) Дата подання заявки: **12.12.2018**
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: **04.08.2022**
(41) Публікація відомостей про заяву: **25.06.2020, Бюл.№ 12**
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: **03.08.2022, Бюл.№ 31**
(72) Винахідник(и):
**Лукач Василь Степанович (UA),
Кушніренко Анатолій Григорович (UA),
Москаленко Олег Вадимович (UA),
Кушніренко Олександр Анатолійович (UA),
Денисенко Євгеній Миколайович (UA),
Циганков Сергій Андрійович (UA)**

(73) Володілець (володільці):
Лукач Василь Степанович,
вул. Шевченка, буд. 10, м. Ніжин,
Чернігівська обл., 16602 (UA),
Кушніренко Анатолій Григорович,
вул. Л. Толстого, буд. 33-Б, кв. 49, м. Ніжин,
Чернігівська обл., 16611 (UA),
Москаленко Олег Вадимович,
вул. Воздвиженська, буд. 66-А, м. Ніжин,
Чернігівська обл., 16611 (UA),
Кушніренко Олександр Анатолійович,
вул. Л. Толстого, буд. 33-Б, кв. 49, м. Ніжин,
Чернігівська обл., 16611 (UA),
Денисенко Євгеній Миколайович,
вул. Шевченка, буд. 6, с. Рожнівка,
Чернігівська обл., 16714 (UA),
Циганков Сергій Андрійович,
вул. Прилуцька, буд. 124, кв. 48, м. Ніжин,
Чернігівська обл., 16612 (UA)

(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:
UA 114344 C2, 25.05.2017
US 5725754 A, 10.03.1998
RU 2067295 C1, 27.09.1996
WO 0122521 A1, 29.03.2001
RU 2073854 C1, 20.02.1997
Пономарев В.Д. Аналитическая химия (в двух частях). Учебник для фармац. и фак. мед. ин-тов / В.Д. Пономарев. - М.: Высшая школа, 1982. - Ч. 2. Количественный анализ. - С. 229-232
Ярмоленко В.В. Информационно-измерительная система для определения концентрации раствора электролита по резонансной частоте колебаний гидратированных ионов / В.В. Ярмоленко, А.Б. Килимник, Е.С. Слобина // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2011. – Т. 17, № 2. – С. 351–359
Дамаскин Б.Б. Электрохимия: Учеб. пособие для хим. фак. ун-тов / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий. - М.: Высшая школа, 1987. С. 65-66

UA 126020 C2

(54) СПОСІБ СЕЛЕКТИВНОГО ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ ВМІСТУ АНІОНІВ І КАТІОНІВ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ СОЛІ РЕЗОНАНСОМ ІОНІВ В ЕЛЕКТРИЧНОМУ ПОЛІ

(57) Реферат:

Винахід належить до сільськогосподарського виробництва і може бути використаний у системі точного землеробства при розробці мобільних автоматизованих технологій збору інформації щодо вмісту поживних речовин у ґрунті, а також при визначенні якості нітрогенвмісних добрив.

Спосіб селективного визначення концентрації вмісту аніонів і катіонів у водних розчинах солі, при якому водний розчин солі поміщають у електричну комірку, на електроди якої подають змінну електричну напругу величиною, рівною різниці нормальних електричних потенціалів катіонів і аніонів даного водного розчину, встановлюють відповідні напруженість електричного поля між електродами та частоту електромагнітного поля, налаштовують на резонанс електромагнітного поля з власними коливаннями іонів. При цьому, напруженість електричного поля встановлюють в діапазоні $E=(1,0-5,0)$ В/см, а частоту електричного поля встановлюють в діапазоні 100-14000 Гц. Почергово налаштовують на резонанс електромагнітного поля з аніоном. Фіксують значення максимального резонансного струму, резонансну частоту та напруженість електромагнітного поля. Налаштовують на резонанс електромагнітного поля з катіоном, фіксуючи резонансну частоту, значення максимального резонансного струму. Визначають проміжну (не резонансну) частоту і фіксують значення електричного струму. При цьому різницю значення між резонансними струмами катіонів та аніонів обчислюють за формулами:

формулами:

$$\Delta I_k = I_{pk} - I_n,$$

$$\Delta I_a = I_{pa} - I_n,$$

де ΔI_k - різниця значень резонансного струму і проміжного, мА;

ΔI_a - різниця значень резонансного струму і проміжного, мА;

I_{pk} - резонансний струм для катіону, мА;

I_n - проміжне (не резонансне) значення струму, мА

та визначають концентрацію катіонів та аніонів за формулами:

$$C_k = \Delta I_k K_k, \text{ мг/л}$$

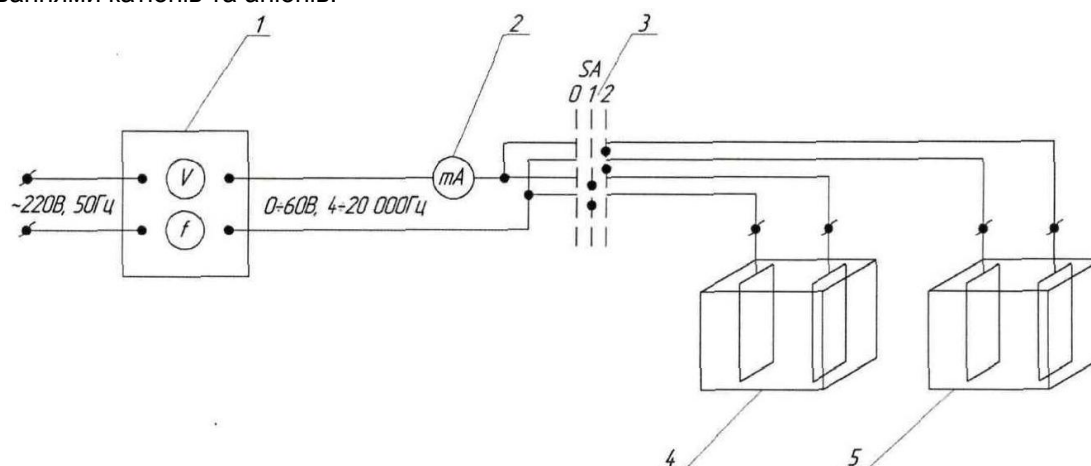
$$C_a = \Delta I_a K_a, \text{ мг/л}$$

де K_k - коефіцієнт переведення значення різниці струмів у концентрацію катіонів, $\frac{\text{мг}}{\text{л} \cdot \text{мА}}$;

K_a - коефіцієнт переведення значення різниці струмів у концентрацію аніонів, $\frac{\text{мг}}{\text{л} \cdot \text{мА}}$, причому

коефіцієнти (K_k та K_a) визначають експериментально з відомими концентраціями у калібрувальній комірці.

Застосування даного способу дозволить визначити вміст концентрації іонів у водних розчинах солі на основі почергового явища резонансу коливань електромагнітного поля з власними коливаннями катіонів та аніонів.



Винахід належить до сільськогосподарського виробництва і може бути використаний у системі точного землеробства при розробці мобільних автоматизованих технологій збору інформації щодо вмісту поживних речовин у ґрунті, а також при визначенні якості нітрогенвмісних добрив. Відома інформаційно-вимірювальна система для визначення

5 концентрації розчину електроліту за резонансною частотою коливань гідратованих іонів, яка містить генератор низькочастотних сигналів із вбудованим частотометром, термостатичну кондуктометричну комірку, вимірювальний пристрій - місток змінного струму, мультиплекс, цифровий вимірювач каліброваної ємності містка змінного струму при його збалансованості та персональний комп'ютер. Вимірювання концентрації іонів базується на визначенні резонансної

10 частоти коливань гідратованих іонів на зовнішній обкладці подвійного електричного шару на основі значень нормативних властивостей розчинів електролітів з використанням математичної моделі.

Інформаційно-вимірювальна система має недолік у тому, що вона містить багато складових, громіздка, має велику вартість, потребує для роботи спеціально підготовленого персоналу, придатна для визначення лише в лабораторних умовах і відсутня можливість визначення

15 концентрації іонів у польових умовах за експрес-методом.

[Інформаційно-вимірювальна система для визначення концентрації розчину електроліту за резонансною частотою коливань гідратних йонів / В.В. Ярмоленко, А.Б. Килимник, Е.С. Слободина // Вестник ТГТУ. - 2011. - Том 17. - № 3. - С. 351-359. [Інтернет-публікація] URL: http://vestnik.tstu.ru/rus/t_17/pdf/17_2_010.pdf].

20

Відомо спосіб визначення концентрації іонів у водних розчинах електролітів, при якому водний розчин електроліту поміщають у електролітичну комірку, на електроди якої подають змінну електричну напругу величиною рівною різниці нормальних електричних потенціалів катіонів і аніонів даного розчину, встановлюють напруженість електричного поля між

25 електродами в діапазоні 1,0-2,0 В/см, встановлюють частоту електромагнітного поля в діапазоні 10-1000Гц та налаштовують на резонанс електромагнітного поля з власними коливаннями іонів, визначають значення резонансної напруженості електромагнітного поля та резонансної частоти за значенням максимального резонансного струму, визначають концентрацію іонів за допомогою графіка градації або регресійного аналізу [Патент UA 114344, МПК G1N 27/49 (2006.01) H01J 47/04 (2006.01) Спосіб визначення концентрації іонів у водних розчинах електролітів та прилад для його реалізації Лукач В.С., Кушніренко А.Г., Гордієнко М.О., Литовченко О.В.; заявник Відокремлений підрозділ Національного університету біоресурсів і природокористування "Ніжинський агротехнічний інститут". - На 201504161; заявл.29.04.2015; опубл. 25.05.2017, Бюл. №10-6с.]. Цей спосіб є найбільш близьким до того, що заявляється і

35 тому прийнятий за найближчий аналог.

Недоліком цього способу є те, що він застосовується тільки для розчинних у воді основ і відсутня можливість визначити вміст іонів у розчинах солі.

В основу заявленого винаходу поставлено задачу селективного визначення вмісту концентрації іонів у водних розчинах солі на основі почергового явища резонансу коливань електромагнітного поля з власними коливаннями катіонів та аніонів.

40

Поставлена винаходом задача вирішується завдяки тому, що запропонований спосіб селективного визначення концентрації вмісту аніонів і катіонів у водних розчинах солі, при якому водний розчин солі поміщають у електричну комірку, на електроди якої подають змінну електричну напругу величиною, рівною різниці нормальних електричних потенціалів катіонів і аніонів даного водного розчину, встановлюють відповідні напруженість електричного поля між електродами та частоту електромагнітного поля, налаштовують на резонанс електромагнітного поля з власними коливаннями іонів, згідно з винаходом, напруженість електричного поля встановлюють в діапазоні $E = (1,0-5,0)$ В/см, а частоту електричного поля встановлюють в діапазоні 100-14000 Гц, почергово налаштовують на резонанс електромагнітного поля з аніоном, фіксують значення максимального резонансного струму, резонансну частоту та напруженість електромагнітного поля, фіксують частоту катіона, значення максимального резонансного струму, визначають проміжну (не резонансну) частоту і фіксують значення електричного струму, при цьому різницю значення між резонансними струмами катіонів та аніонів обчислюють за формулами:

50

$$\Delta I_k = I_{pk} - I_n$$

$$\Delta I_a = I_{pa} - I_n$$

де, ΔI_k - різниця значень резонансного струму і проміжного, мА;

ΔI_a - різниця значень резонансного струму і проміжного, мА;

I_{pk} - резонансний струм для катіону, мА;

I_n - проміжне (не резонансне) значення струму, мА та визначають концентрацію катіонів та аніонів за формулами:

$$C_k = \Delta I_k K_k, \text{мг/л}$$

$$C_a = \Delta I_a K_a, \text{мг/л}$$

де, K_k - коефіцієнт переведення значення різниці струмів у концентрацію катіонів, $\frac{\text{мг}}{\text{л} \cdot \text{мА}}$

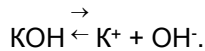
K_a - коефіцієнт переведення значення різниці струмів у концентрацію аніонів, $\frac{\text{мг}}{\text{л} \cdot \text{мА}}$.

Коефіцієнти K_k та K_a визначають за допомогою додаткових дослідів з відомими концентраціями у калібрувальній комірці (4).

На кресленні зображено джерело електромагнітних коливань (1), міліамперметр (2), перемикач режимів вимірювання (0 - вимкнено; 1- контрольне вимірювання розчину з відомою концентрацією катіонів та аніонів; 2 - вимірювання концентрації катіонів та аніонів у досліджуваному розчині), калібрувальна комірка (4), комірка дослідження зразку.

Приклад реалізації винаходу пояснюється проведенням двох дослідів із водним розчином лугу, на прикладі калію гідроксиду КОН та водним розчином калій нітрату KNO_3 .

Перший дослід із водними розчинами калію гідроксиду, в яких утворюються катіони калію K^+ та гідроксид - аніони OH^- :



Величину змінної електричної напруги, яка подавалась на затискачі електролітичної комірки (4), обчислюють за формулою:

$$U = \Delta \phi = \phi_{\text{K}^+} - \phi_{\text{OH}^-} = 2,9 - (-0,8) = 2,1.$$

Водний розчин калію гідроксиду із концентрацією 500 мг/л помістили в електролітичну комірку (4). Почергово встановлювали між електродами напруженість електромагнітного поля 1,45 В/см для іону калію К. Фіксували струм при зміні частоти. При напруженості електричного поля $E_p=1,45$ В/см та резонансній частоті $f_p=100$ Гц максимальний резонансний струм зафіксовано $I_p=136$ мА.

Другий дослід із водним розчином калій нітрату KNO_3 , із концентрацією нітрат – йону NO_3^- 500 мг/л помістили у електролітичну комірку (4). Встановлюють напруженість електричного поля (4 В/см для нітрату-йону NO_3^-). При напруженості електричного поля $E=4$ В/см і резонансній частоті $f_{p \text{ NO}_3^-}=14$ кГц максимальний резонансний струм становить $I_{p \text{ NO}_3^-}=140$ мА.

Проміжне, не резонансне значення електричного струму $I_p=120$ мА не змінюється на різних частотах, крім резонансних та близьких до них.

Різниця струмів

$$\Delta I_{\text{K}^+} = 16 \text{ мА}$$

$$\Delta I_{\text{NO}_3^-} = 20 \text{ мА}$$

Підставляючи отримані дані у рівняння:

$$\begin{cases} C_k = \frac{C_i^\delta}{\Delta I_{p_a}^\delta} I_{p_a} - \frac{C^\delta}{\Delta I_{p_k}^\delta} I_n \\ C_k = K_k I_{p_k} - K_k I_n \end{cases}$$

одержуємо:

$$\begin{cases} C_k = 16 I_{p_k} - 16 I_n \\ C_a = 20 I_{p_a} - 20 I_n \end{cases}$$

Коефіцієнт кореляції $r=0,94$, що свідчить про сильний кореляційний зв'язок.

За відомою концентрацією та різницею струмів, що виміряні у комірці (4), визначено коефіцієнти К переведення значення різниці струмів у концентрацію:

$$K_{\text{K}^+} = 19,7 \text{ мг/л-мА}$$

$$K_{\text{NO}_3^-} = 25 \text{ мг/л-мА}.$$

Таким чином концентрація катіонів K^+ та аніонів NO_3^- становить:

$$C_k = 16 \cdot 19,7 = 315,2 \text{ мг/л}$$

$$C_{NO_3^-} = 20 \cdot 25 = 500 \text{ мг/л.}$$

5 Прилад працює наступним чином: в електролітичну комірку (4) вносимо розчин KNO_3 з концентрацією іонів NO_3^- 500 мг/л та концентрацією іонів K^+ 315,2 мг/л. Встановлюють напруженість електричного поля 1,45 В/см, частоту 100 Гц та реєструємо резонансний струм іонів K^+ величиною 136 мА при концентрації K^+ 315,2 мг/л. Проміжні значення нерезонансного струму становить 120 мА, при частотах 20 Гц і 200 Гц.

10 Повторюють вимірювання напруженості електричного поля в 4 В/см та резонансній частоті 14 кГц для виявлення резонансного струму величиною 140 мА при концентрації NO_3^- 500 мг/л. Проміжні значення нерезонансного струму становить 120 мА, при частотах 12 і 16 кГц.

Після калібрування приладу, переводять перемикач (3) у положення (2) і проводять дослідження на визначення вмісту іонів K^+ і NO_3^- у розчині KNO_3 невідомої концентрації, який знаходиться у комірці (5).

15 За величинами резонансного струму для катіона K^+ та нітрат-іона NO_3^- 78 та 68 мА, згідно з рівнянням регресії, одержимо концентрації іонів NO_3^- 250 мг/л та K^+ 157,6 мг/л відповідно.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

20 Спосіб селективного визначення концентрації вмісту аніонів і катіонів у водних розчинах солі, при якому водний розчин солі поміщають у електричну комірку, на електроди якої подають змінну електричну напругу величиною, рівною різниці нормальних електричних потенціалів катіонів і аніонів даного водного розчину, встановлюють відповідні напруженість електричного поля між електродами та частоту електромагнітного поля, налаштовують на резонанс електромагнітного поля з власними коливаннями іонів, який **відрізняється** тим, що напруженість електричного поля встановлюють в діапазон $E=(1,0-5,0)$ В/см, а частоту електричного поля встановлюють в діапазоні 100-14000 Гц, по чергово налаштовують на резонанс електромагнітного поля з аніоном, фіксують значення максимального резонансного струму, резонансну частоту та напруженість електромагнітного поля, та з катіоном, фіксуючи резонансну частоту, значення максимального резонансного струму, визначають проміжну (не резонансну) частоту і фіксують значення електричного струму, при цьому різницю значення між резонансними струмами катіонів та аніонів обчислюють за формулами:

$$\Delta I_k = I_{pk} - I_n,$$

$$\Delta I_a = I_{pa} - I_n,$$

35 де ΔI_k - різниця значень резонансного струму і проміжного, мА;

ΔI_a - різниця значень резонансного струму і проміжного, мА;

I_{pk} - резонансний струм для катіона, мА;

I_n - проміжне (нерезонансне) значення струму, мА

та визначають концентрацію катіонів та аніонів за формулами:

40 $C_k = \Delta I_k K_k, \text{ мг/л}$

$$C_a = \Delta I_a K_a, \text{ мг/л}$$

де K_k - коефіцієнт переведення значення різниці струмів у концентрацію катіонів, $\frac{\text{мг}}{\text{л} \cdot \text{мА}}$;

K_a - коефіцієнт переведення значення різниці струмів у концентрацію аніонів, $\frac{\text{мг}}{\text{л} \cdot \text{мА}}$, причому

коефіцієнти (K_k та K_a) визначають експериментально з відомими концентраціями у

45 калібрувальній комірці.

