



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **145249** (13) **U**
(51) МПК
G01N 21/78 (2006.01)
G01N 21/64 (2006.01)

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

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2020 04214</p> <p>(22) Дата подання заявки: 09.07.2020</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 26.11.2020</p> <p>(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 25.11.2020, Бюл.№ 22</p>	<p>(72) Винахідник(и): Короткова Ірина Валентинівна (UA), Сахно Тамара Вікторівна (UA), Маренич Микола Миколайович (UA), Ляшенко Віктор Васильович (UA), Семенов Анатолій Олексійович (UA), Прасолов Євген Якович (UA)</p> <p>(73) Володілець (володільці): ПОЛТАВСЬКА ДЕРЖАВНА АГРАРНА АКАДЕМІЯ, вул. Сквороди, 1/3, м. Полтава, 36000 (UA)</p> <p>(74) Представник: Прасолов Євген Якович</p>
---	--

(54) СПОСІБ ВИЯВЛЕННЯ ТА ВИМІРЮВАННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ ВУГЛЕКИСЛОГО ГАЗУ

(57) Реферат:

Спосіб виявлення та вимірювання концентрації вуглекислого газу оснований на збільшенні інтенсивності випромінювання флуоресценції відповідно пропорції об'єму пропущеного газу при різних довжинах хвиль, збудженого світлом. Для якісного і кількісного аналізу попередньо готуються по сім розбавлених робочих розчинів по п'ять проб кожного гексафенілсилолу в дипропіламіні з рН 5,5...6,5 при 18...22 °С навколишнього середовища, завантажуються в запропонований прилад і для зменшення надлишку кисню в розчин подається азот. Далі пропускається вуглекислий газ протягом 60 с і визначається зміна емісії від ледь видимої флуоресценції розчину до яскравої лазурної з підвищенням інтенсивності в 15 разів. Потім готовий робочий розчин розміщується в каліброваній відполірованій кюветі флуориметра, опромінюється збуджуючим світлом при визначених довжинах хвиль (490 нм) і вимірюється інтенсивність флуоресценції у відносних одиницях під кутом 90 ° до збуджуючого світла. З калібрувального графіка по показнику інтенсивності флуоресценції визначається невідоме значення концентрації вуглекислого газу.

UA 145249 U

Корисна модель належить до біотехнологій, зокрема для контролю складу атмосферного повітря теплиць під час вирощування овочів в умовах закритого ґрунту.

Відомо, що контроль газової суміші проводять термокондуктометричним, термохімічним, пневматичним, інфрачервоним, ультрафіолетовим, люмінесцентним, фотоколлометричним, електрохімічними способами.

Для визначення концентрації діоксиду вуглецю в газовій суміші часто використовують електрохімічні методи (Essalik, A. etc. J. New Mat. Electrochem. Sys. 1998,1, 67. (b) M.L. Hitchman, etc. Gas sensor. USPatent. 6,365,022, 2002).

Газоаналізатори характеризуються простотою, низькою чуттєвістю до механічних коливань, малими габаритами та масою.

До недоліків електрохімічних способів слід віднести широкий спектр визначення газових компонентів, що унеможлиблює встановити окремо в присутності інших.

Відомі способи визначення показників газоаналізатора з інфрачервоним спектральним аналізом (Safina, K.A. Etc. Apparatus and method for analyzing the composition of formation fluids. US Patent 4,994,671, 1991. (b) Tchakarov, B.J. etc. Downhole carbon dioxide gas analyzer. US Patent 6,218,662, 2001).

Очевидною перевагою газоаналізаторів є широкий спектр визначуванних газоподібних речовин, вибірковість та висока чутливість.

Недоліком газоаналізаторів є складна апаратура, що викликає високі вартість і вимоги до умов експлуатації.

Відомі способи визначення концентрації газу шляхом селективного поглинання електромагнітного випромінювання з метою визначення потрібної складової в газовій суміші (заявка РФ 2007143848А, 2007, заявка РФ 2001114303А, 2003). Реалізація способів пов'язана з використанням пристроїв, які забезпечують селективне виділення лінії поглинання, які підлягають визначенню газів, а також необхідно збільшувати довжину шляху світлового потоку в шарі газу за рахунок спеціального використання кювет. Це викликає стабільний стан щільності газової суміші в робочому просторі кювети. На процес поглинання впливають частинки пилу, які поглинають випромінювання в широкій смузі частот, в яку входить смуга поглинання аналізованого газу. Все це викликає спотворення результатів дослідів.

Недоліки: визначення кількості газів в атмосферному повітрі не критичних до жорсткої стабілізації газового потоку і запыленості атмосфери та низька точність дослідів.

Флуоресцентна спектроскопія це метод аналізу, оснований на вимірюванні флуоресценції. Флуоресценція - це випромінювання світла хімічною речовиною, яка знаходиться у збудженому стані при переході в свій основний стан. Першочерговий перехід речовини із основного у збуджений стан відбувається у цьому вигляді люмінесценції за рахунок поглинання ним світлової енергії при опроміненні ультрафіолетом, охоплює спектральну область від 200 до 830 нм.

Спектр випускання флуоресценції - це залежність інтенсивності флуоресценції від довжини хвилі (в нм) при заданій довжині хвилі збудження. Спектр збудження флуоресценції - це залежність інтенсивності випромінювання в максимумі випускання флуорофорів від довжини хвилі збудженого світла. Відомо, що спектр - збудження співпадає зі спектром так, як інтенсивність флуоресценції пропорційна світлопоглинанню.

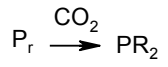
Для виконання флуориметричного аналізу використовується спектрофлуориметр. При кількісних визначеннях інтенсивність флуоресценції розчину дослідного розчину порівнюється з інтенсивністю флуоресценції розчину стандартного зразка флуоресцінуючої речовини відомої концентрації, виміряної в ідентичних умовах на тому ж приладі.

Найбільш близьким аналогом є спосіб виявлення та вимірювання концентрацій вуглекислого газу (V.M. Granchak, T.V. Sakhno, I.V. Korotkova, Yu. E. Sakhno, and S. Ya. Kuchmy Aggregation-Induced Emission In Organic Nanoparticles: Properties And Applications: A Review //Theoretical and Experimental Chemistry, V. 54, N. 3, July, 2008 (Russian Original Vol. 54, No. 3, May-June, 2018) P. 147-177. DOI: 10. 1007/s11237-018-9558-6 Режим доступу:

[https://www.chemweb.com/articles/SV11237/0005400003\(Scopus\)](https://www.chemweb.com/articles/SV11237/0005400003(Scopus)). (Короткова І.В., Гранчак В.М., Сахно Т.В., Ю. Е. Сакхно, Кучмий С.Я. Усиление агрегационно-индуцированной эмиссии: Влияние температуры и вязкости среды // Сучасне матеріалознавство та товарознавство: теорія, практика, освіта: Матеріали IV Міжнародної науково-практичної інтернет-конференції (м. Полтава, 14-15 березня 2018 року). - Полтава: ПУЕТ, 2018. – 258 с. - Текст: укр., англ. С. 25-28.

Задачею технічного рішення за корисною моделлю є створення способу виявлення та вимірювання концентрації вуглекислого газу по інтенсивності випромінювання розбавленого розчину гексафенілсилолу в дипропіламіні в залежності від кількості вуглекислого газу в газовій суміші.

В способі поєднуються два фізичних явища. Перше - це феномен агрегаційно-індукованої емісії гексафенілсилолу, який обумовлений обмеженим внутрішньо молекулярним обертанням фенільних заміників при силольному кільці. Друге - здатність перемикаючих розчинників (наприклад, дипропіламіну) переходити з однієї форми в іншу під дією зовнішніх факторів, де дві форми відрізняються фізичними властивостями. Розроблена флуоресценція "включення" вуглекислого газу детектора основана на явищах:



Поставлена задача вирішується тим, що у способі виявлення та вимірювання концентрації вуглекислого газу, що оснований на збільшенні інтенсивності випромінювання флуоресценції відповідно пропорції об'єму пропущеного газу при різних довжинах хвиль, збудженого світлом, згідно з корисною моделлю, для якісного і кількісного аналізу попередньо готуються по сім розбавлених робочих розчинів по п'ять проб кожного гексафенілсилолу в дипропіламіні з рН 5,5...6,5 при 18...22 °С навколишнього середовища, завантажуються в запропонований прилад і для зменшення надлишку кисню в розчин подається азот, далі пропускається вуглекислий газ протягом 60 с і визначається зміна емісії від ледь видимої флуоресценції розчину до яскравої лазурної з підвищенням інтенсивності в 15 разів, потім готовий робочий розчин розміщується в каліброваній відполірованій кюветі флуориметра, опромінюється збуджуючим світлом при визначених довжинах хвиль (490 нм) і вимірюється інтенсивність флуоресценції у відносних одиницях під кутом 90 ° до збуджуючого світла та з калібрувального графіка по показнику інтенсивності флуоресценції визначається невідоме значення концентрації вуглекислого газу.

Всі виміри інтенсивності флуоресценції корегувались з розчинником.

На Фіг. 1 представлена хімічна структура гексафенілсилолу. Стрілки показують напрямок повороту периферійних кілець фенілу по осі одинарного зв'язку, який пов'язаний з центральним силольним кільцем.

На Фіг. 2 описана хімічна реакція дипропіламіну з вуглекислим газом з отриманням дипропілкарбомідної кислоти і іонної рідини - карбаматної солі.

Спосіб виявлення та вимірювання концентрації вуглекислого газу на етапі підготовки робочого розчину пояснюється кресленням:

На Фіг. 3 представлено загальний вигляд приладу, де позначено:

- 1 - ємність скляна;
- 2 - розбавлений робочий розчин;
- 3 - коркова пробка;
- 4 - гумова трубка;
- 5 - попереджувальний клапан;
- 6 - скляний стержень;
- 7 - центральна трубка подачі повітря;
- 8 - краник регулювання подачі;
- 9 - трубка подачі газової суміші.

В дослідах газова суміш подається по трубці 9 через регульовальний краник 8 в центральну трубку 7, яка закріплена корковою пробкою в горловині ємності. 1. Періодично проходить змішування суміші скляним стержнем 6. Стабільність стану в ємності підтримується попереджувальним клапаном 5. Для зменшення надлишку кисню в ємність подається азот та готується розчин 2. Далі пропускають вуглекислий газ через робочий зразок. Підготовлений робочий розчин подається у кювету флуориметра і опромінюють збуджуючим світлом при довжині хвилі згідно з технічною документацією. Вимірюють інтенсивність світла під кутом 90 ° до збуджуючого світла після проходження через світлофільтр, який пропускає діапазон довжини хвиль. При кількісних визначеннях інтенсивність розчину флуоресценції розчину дослідного зразка порівнюють з інтенсивністю флуоресценції розчину стандартного зразка флуоресціюючої речовини відомої концентрації, виміряної в ідентичних умовах на одному і тому ж приладі. Для цього флуоресцентний хемосенсор - гексафенілсілол розчиняють в розчиннику дипропіламіні. Далі через прилад в розбавлений розчин гексафенілсілолу в дипропіламіні пропускають різні кількості вуглекислого газу. Підготовлені проби стандартних газових розчинів різних концентрацій вуглекислого газу (об. %) послідовно вносять в кювету флуориметра і опромінюють збуджуючим світлом, довжина хвилі якого визначена. Спочатку в кювету флуориметра вносять розчинник - дипропіламін, що використовують для розчинення гексафенілсілолу і встановлюють прилад на нульове значення. Потім в аналогічних умовах вимірюють інтенсивність флуоресценції дослідних розчинів. По результатах досліджень будують калібрувальний графік. Після цього вводять розчини досліджуваних зразків невідомої

концентрації вуглекислого газу, реєструють показники приладу. Тоді за отриманим значенням флуоресценції по графіку знаходимо невідоме значення концентрації вуглекислого газу.

Приклади виконання. В прилад - скляну ємність 1 подається підготовлений розбавлений робочий розчин 2 гексафенілсилолу в дипропіламіні при 18...22 °С навколишнього середовища з рН 5,5...6,5, в якому видалється надлишок кисню шляхом пропускання азоту, потім пропускають вуглекислий газ через робочий зразок. Далі підготовлений розчин переносять у кювету флуорометра і опромінують збуджуючим світлом при довжині хвилі 490 нм згідно з нормативною документацією. Вимірюють інтенсивність флуоресценції під кутом 90° до збуджуючого світла після проходження через світлофільтр, який пропускає діапазон довжини хвиль.

Послідовність виконання аналізу. Спочатку в флуорометрі розміщують розчинник, який використовували для розчинення робочого розчину, і встановлюють показники приладу на нуль. Потім вводять розчин стандартного зразка і встановлюють чутливість приладу з відгуком показника на 50. При регулюванні чутливості приладу потрібно змінити ширину щілини і далі повторюють обнуління приладу на розчинник та вимірюють інтенсивність флуоресценції стандартного зразка. Після цього вносять розчини досліджуваних зразків невідомої концентрації у відполіровані прямокутні кварцові кювети і проводять дослідження.

Якісний аналіз виконувався так. Через розбавлений робочий розчин гексафенілсилолу в дипропіламіні (20мкг/мл) пропускали в газоаналізаторі вуглекислий газ протягом 60 секунд. Емісія змінювалась від ледь видимої флуоресценції розчину до яскравої лазурної в кінці досліду, тобто спостерігалось підвищення інтенсивності по шкалі приблизно в 15 разів, що видно неозброєним оком.

Для вивчення впливу концентрації утвореної рідкої іонної карбонатної солі на емісію гексафенілсилолу були виконані кількісні виміри і калібрування. Іонна карбонатна сіль утворюється шляхом пропускання вуглекислого газу через чистий дипропіламін протягом 30 хвилин. Готувались сім розчинів гексафенілсилолу в суміші з дипропілкарбамідною сіллю із вмістом від 0,001 до 100 % іонної карбонатної солі. Для достовірності вимірів в кожну пробірку заливали однакову кількість розчинників при постійній концентрації гексафенілсилолу. Для кожного розчину готувалось п'ять проб. Вимірювались їх спектри флуоресценції для підготовлених проб при різних довжинах хвилі. Найбільша інтенсивність флуоресценції для підготовлених проб спостерігалась при довжині $\lambda=490$ нм, при малих розбіжностях значень (1-3 відносних одиниць). Усереднені результати вимірів на даній довжині хвилі представлені у таблиці 1.

Таблиця 1

Залежність інтенсивності флуоресценції (відн.один.) від вмісту вуглекислого газу, пропущеного через розчин (об'ємних %) при довжині хвилі 490 нм.

Показник	Вміст вуглекислого газу, %						
	0	20	20	40	60	80	100
інтенсивність флуоресценції (відн.один.) $\lambda=490$ нм	76	103	121	183	304	524	842

Попередньо через розбавлений розчин гексафенілсилолу в дипропіламіні послідовно пропускали різні об'єми вуглекислого газу. Прослідковувалось збільшення інтенсивності флуоресценції відповідно пропорції об'єму пропущеного газу. Виміри в дослідах виконувались послідовно при різних довжинах хвиль на однотипних розчинах однакової концентрації. Результати дослідів показали, що найбільша інтенсивність флуоресценції спостерігалась при довжині хвилі $\lambda=490$ нм, яка була взята для подальших досліджень.

Залежність інтенсивності флуоресценції від об'єму пропущеного вуглекислого газу носить лінійний характер та дає можливість калібрування по вмісту вуглекислого газу і представлена в таблиці 2.

Залежність інтенсивності флуоресценції (відн. один.) від об'єму вуглекислого газу, пропущеного через розбавлений розчин (мл) при довжині хвилі 490 нм.

Показник	об'єм пропускного вуглекислого газу (мл)									
	0	1	2	3	5	8	10	13	20	25
інтенсивність флуоресценції (відн. один.) $\lambda=490$ нм	78	108	147	224	338	469	587	706	1132	1342

Підвищення ефективності флуоресценції пов'язано зі зміною властивостей дипропіламіну під час подачі вуглекислого газу. Дипропіламін вступає в реакцію з вуглекислим газом з утворенням карбаматної солі через сечову кислоту. Аналізи параметричного резонансу і інфрачервоної спектроскопії показали, що суміш солі карбонату, сечової кислоти і непрореагованого аміну утворюється після обробки дипропіламіну вуглекислим газом. Полярність розчинника при цьому підвищується, що викликає зменшення розчинності гексафенілсилолу із-за його гідрофобної природи. Молекули гексафенілсилолу групуються разом і таке скупчення "включає" їх флуоресценцію. Інша рушійна сила емісії "включення" повинна виникати від збільшення в'язкості розчинника. Динамічна в'язкість розчинника поступово збільшується зі збільшенням вмісту в розчині карбаматної солі, так як її значення в'язкості вище, чим вихідного дипропіламіну. Збільшення в'язкості розчину викликає обмеження внутрішньомолекулярного обертання молекул гексафенілсилолу і таким чином викликає підвищення емісії. Кількісний аналіз за способом виявлення та вимірювання концентрації вуглекислого газу, оснований на збільшенні інтенсивності випромінювання флуоресценції відповідно пропорції об'єму пропущеного газу при різних довжинах хвиль збудженого світлом, вирішується таким чином, що для якісного і кількісного аналізу попередньо готуються по сім розбавлених робочих розчинів по п'ять проб кожного гексафенілсилолу в дипропіламіні з рН 5,5...6,5 при 18...22 °С навколишнього середовища, завантажуються в запропонований прилад і для зменшення надлишку кисню в розчин подається азот, далі пропускається вуглекислий газ протягом 60 с і визначається зміна емісії від ледь видимої флуоресценції розчину до яскравої лазурної з підвищенням інтенсивності в 15 разів, потім готовий робочий розчин розміщується в каліброваній відполірованій кюветі флуориметра, опромінюється збуджуючим світлом при визначених довжинах хвиль (490 нм) і вимірюється інтенсивність флуоресценції у відносних одиницях під кутом 90 ° до збуджуючого світла та з калібрувального графіка по показнику інтенсивності флуоресценції визначається невідоме значення концентрації вуглекислого газу (фіг. 4).

Приклад 1. Через розбавлений розчин гексафенілсилолу пропустили об'єм вуглекислого газу з невідомою концентрацією. Інтенсивність флуоресценції отримали 185 відн. один. По калібрувальному графіку визначили концентрацію CO₂, яка дорівнює 22 %.

Приклад 2. Через розбавлений розчин гексафенілсилолу пропустили об'єм вуглекислого газу з невідомою концентрацією. Інтенсивність флуоресценції отримали 350 відн. один. По калібрувальному графіку визначили концентрацію CO₂, яка дорівнює 55 %.

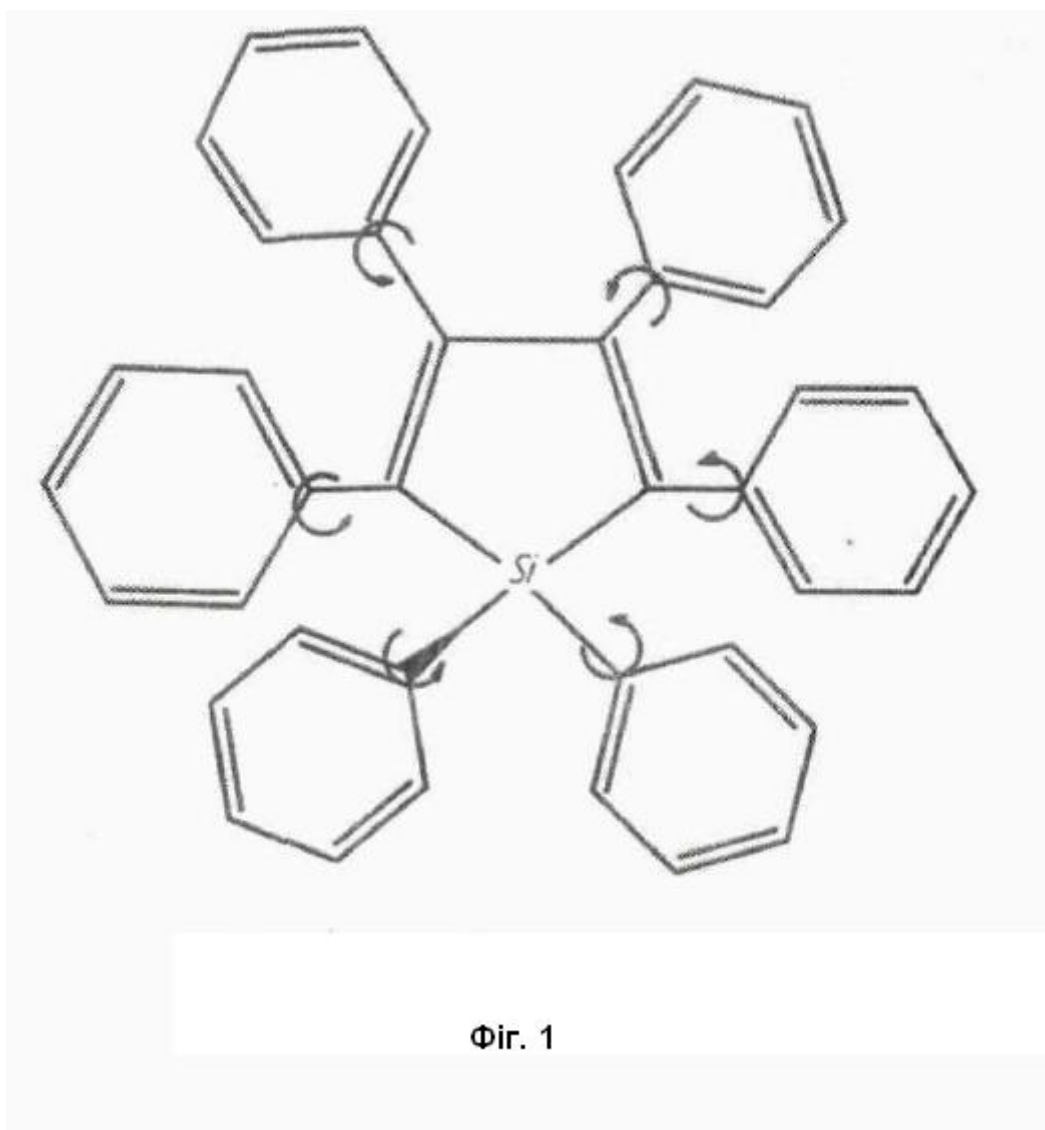
Приклад 3. Через розбавлений розчин гексафенілсилолу пропустили об'єм вуглекислого газу з невідомою концентрацією. Інтенсивність флуоресценції отримали 455 відн. один. По калібрувальному графіку визначили концентрацію CO₂, яка дорівнює 75 %.

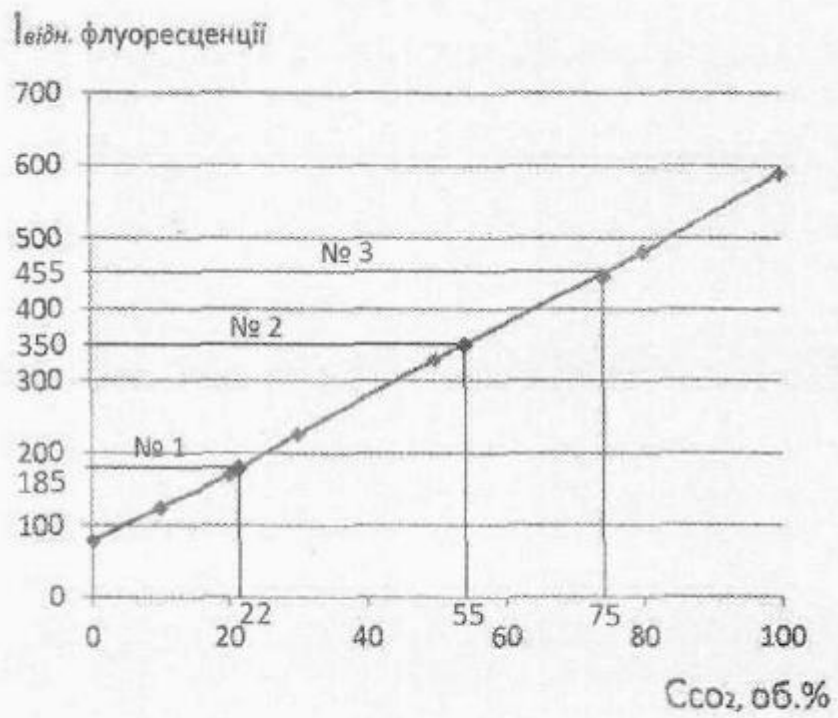
Результати лабораторних досліджень розбавленого розчину (5 мкг/мл) гексафенілсилолу в дипропіламіні лягли в основу способу виявлення і вимірювання концентрації вуглекислого газу і описують повністю суть і рекомендуються до впровадження на підприємствах по вирощуванню овочів. В матеріалах заявки технічне рішення за корисною моделлю належить до біотехнології в сільському господарстві, зокрема до контролю складу атмосфери теплиць при вирощуванні овочів в умовах закритого ґрунту. Спосіб виявлення та визначення концентрації вуглекислого газу описаний повністю, отже відповідає критерію "промислової придатності".

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб виявлення та вимірювання концентрації вуглекислого газу, оснований на збільшенні інтенсивності випромінювання флуоресценції відповідно пропорції об'єму пропущеного газу при різних довжинах хвиль, збудженого світлом, який **відрізняється** тим, що для якісного і

- кількісного аналізу попередньо готуються по сім розбавлених робочих розчинів по п'ять проб кожного гексафенілсилолу в дипропіламіні з рН 5,5...6,5 при 18...22 °С навколишнього середовища, завантажуються в запропонований прилад і для зменшення надлишку кисню в розчин подається азот, далі пропускається вуглекислий газ протягом 60 с і визначається зміна емісії від ледь видимої флуоресценції розчину до яскравої лазурної з підвищенням інтенсивності в 15 разів, потім готовий робочий розчин розміщується в каліброваній відполірованій кюветі флуориметра, опромінюється збуджуючим світлом при визначених довжинах хвиль (490 нм) і вимірюється інтенсивність флуоресценції у відносних одиницях під кутом 90 ° до збуджуючого світла та з калібрувального графіка по показнику інтенсивності флуоресценції визначається невідоме значення концентрації вуглекислого газу.





Фиг. 4