

УЧЕТ И КОМПЕНСАЦИЯ ВЛИЯНИЯ ВНЕШНИХ ДЕСТАБИЛИЗИРУЮЩИХ ФАКТОРОВ НА РАДИОЧАСТОТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ

Марковский Ю.Е., Зори А.А.

ДонНТУ, кафедра «Электронной техники»

E-mail: y.markovskyy@gmail.com

Abstract

Markovskyy Y.E., Zori A.A. Estimation And Compensation of External Factors' Influence on Drinking Waters' Radiofrequency Characteristics. Estimation and compensation of temperature and hydrogen ion exponent (pH) influence on drinking waters' radiofrequency characteristics are considered. The new refined model of determination of drinking waters' total mineralization, allowing increasing of accuracy of determination, is proposed. The possibility of use of this refined model for both drinking waters and natural sweet waters is shown.

Общая постановка проблемы. Приведенные в работах [1-2] зависимости радиочастотных характеристик питьевой воды - кажущейся диэлектрической проницаемости ε^* и резонансной частоты измерительной ячейки f , - по которым определяется общая минерализация воды, в соответствии с разработанным радиочастотным методом определения общей минерализации питьевой воды [2], получены при температуре 20°C при термостатировании измерительной ячейки. В то же время из литературных данных [3] следует, что диэлектрические свойства как воды, так и водных растворов различных солей существенно зависят от их температуры, причем в зависимости от частоты, на которой проводятся измерения, указанные зависимости имеют различный характер. Это же относится и к концентрациям солей, находящихся в растворе. Естественно, введение такой операции, как термостатирование, существенно усложняет процесс измерения соответствующих характеристик растворов. Поэтому необходимо учесть влияние температуры на свойства растворов электролитов для внесения соответствующих поправок в результат измерения. С этой целью проведены соответствующие исследования.

Поскольку рН водных растворов электролитов типа питьевой воды и природных вод обычно весьма мало отличается от 7 (то есть, воды являются либо слабощелочными, либо слабокислыми), тем не менее, нельзя не учитывать влияния рН на характеристики растворов. Это связано, прежде всего, с тем, что эквивалентная электропроводность ионов водорода и гидроксидов намного выше, чем у любых известных катионов и анионов. В то же время при определении составов водных растворов по измерениям их электропроводности этот факт часто не рассматривается. Исследования параметров радиочастотных зависимостей водных растворов органических соединений, таких как сложные спирты и фенолы, диссоциирующие в воде с образованием ионов водорода или гидроксидов, подтверждают этот факт. Так, при изучении зависимостей кажущейся диэлектрической проницаемости неонала и глицерина от их концентрации было установлено, что к ним не применимо правило аддитивности, и измеренное экспериментальное значение кажущейся диэлектрической проницаемости всегда намного выше значения, полученного путем сложения парциальных величин кажущейся диэлектрической проницаемости. В то же время измерения кажущейся диэлектрической проницаемости чистых глицерина и неонала дают очень хорошее совпадение с известными справочными значениями обычной диэлектрической проницаемости этих веществ. Этот факт, на наш взгляд, можно объяснить только диссоциацией указанных соединений и соответствующими изменениями рН их растворов.

То есть, при определении солесодержания водных сред в любом случае необходимо учитывать также и значения рН воды, иначе рассчитанные концентрации солей будут недостоверны. Этим вопросам будет уделено внимание в настоящей статье.

Оценка влияния температуры на радиочастотные характеристики питьевой воды.

На рис. 1 и рис. 2 соответственно приведены экспериментально полученные температурные зависимости кажущейся диэлектрической проницаемости и резонансной частоты для дистиллированной воды.

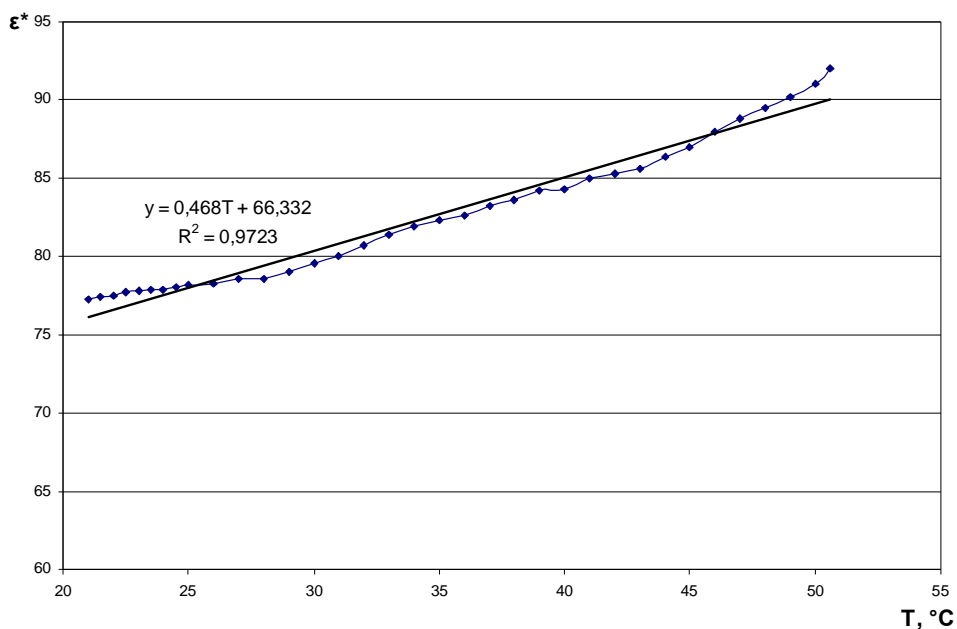


Рис. 1. Зависимость кажущейся диэлектрической проницаемости ϵ^* дистиллированной воды от ее температуры T и ее линейная аппроксимация

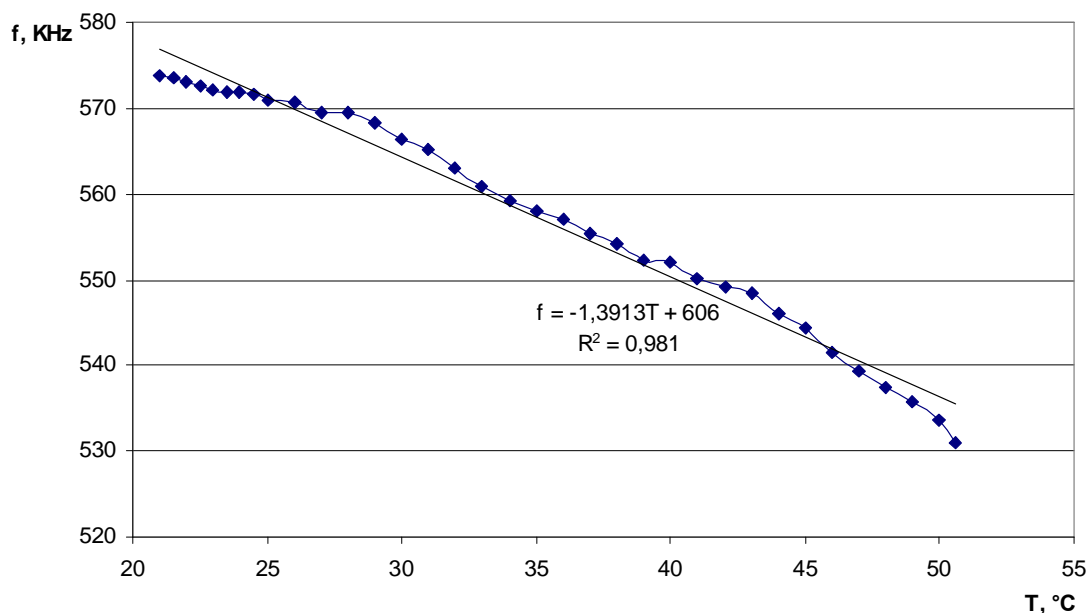


Рис. 2. Температурная зависимость резонансной частоты f измерительной ячейки с дистиллированной водой и ее линейная аппроксимация

Из приведенных зависимостей следует, что в используемом температурном диапазоне температура оказывает весьма незначительное влияние на результаты измерений (до 5%), которое можно существенно уменьшить с учетом линейной аппроксимации полученных зависимостей и внесения соответствующих коррекций.

Аналогичные зависимости были получены для растворов солей NaCl, Na₂SO₄, KCl. В этом случае влияние температуры раствора в реально используемом диапазоне температур в летнее время (14...30°C) выражено намного сильнее. Это хорошо иллюстрируется приведенной на рис. 3 зависимостью кажущейся диэлектрической проницаемости ϵ^* раствора NaCl с концентрацией соли 3 мг-экв/л от его температуры.

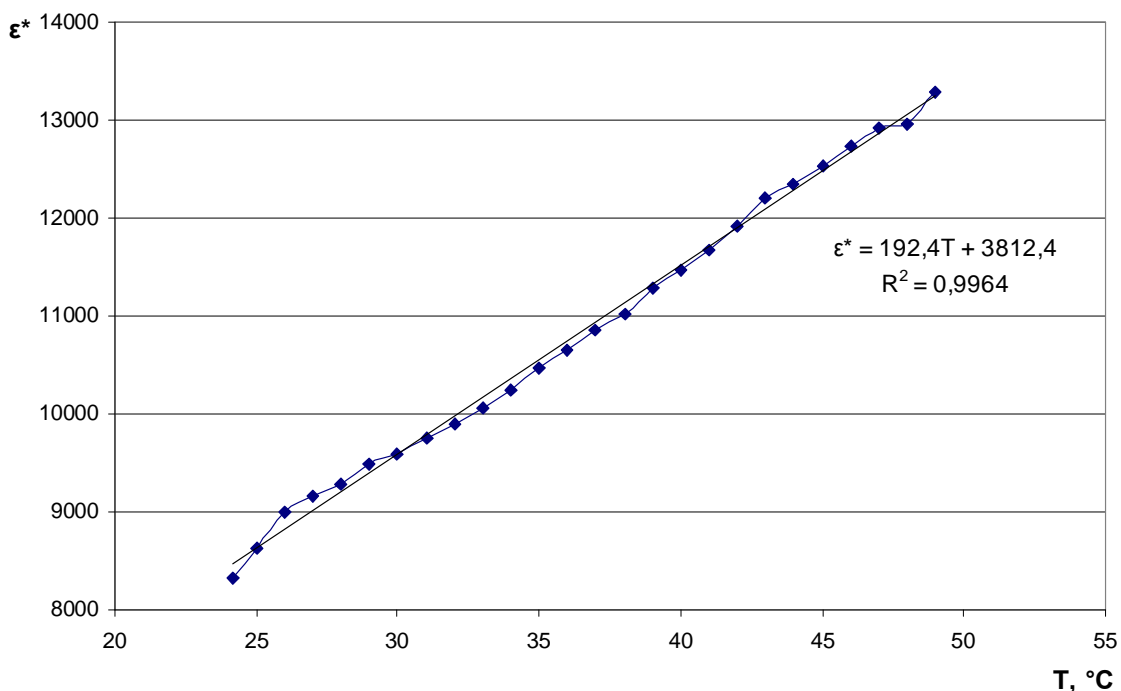


Рис. 3. Температурная зависимость величины кажущейся диэлектрической проницаемости ϵ^* для раствора NaCl с концентрацией 3 мг-экв/л. и ее линейная аппроксимация

Такая зависимость кажущейся диэлектрической проницаемости ϵ^* от температуры измерений существенно искажает результаты определения общей минерализации (до 10%).

Оценим влияние температуры раствора на результат определения его общей минерализации в диапазоне температур, например, 20...30°C. Все зависимости $\epsilon^*(c)$ и $f(c)$ были получены при температуре T=20°C. Без учета влияния температуры на результат определения общей минерализации, для раствора NaCl с концентрацией 3 мг-экв/л для температуры T=30°C получаем значение $\epsilon^* = 9524$, в то время как при температуре T=20°C имеем значение $\epsilon^* = 8300$, при этом значения отличаются на 15%. Соответственно, изменится и точность определения общей минерализации.

Экспериментально установлено, что температурный коэффициент (угловой коэффициент аппроксимирующей прямой зависимости $\epsilon^*(T)$) зависит, в основном, от общей концентрации соли в растворе и практически нечувствителен к типу соли. Поэтому для практических целей рекомендуем использовать усредненные температурные коэффициенты. Зависимость температурного коэффициента раствора электролита от обратной концентрации, как следует из представленных на рис. 4 данных, является линейной.

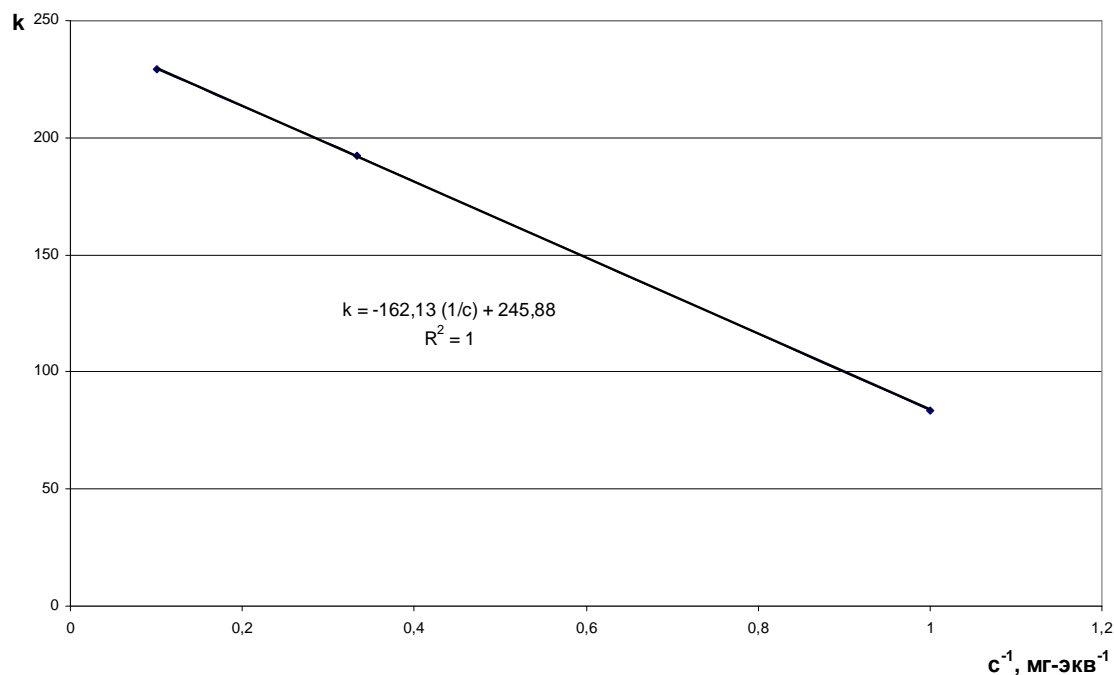


Рис. 4. Зависимость температурного коэффициента k кажущейся диэлектрической проницаемости от величины обратной концентрации раствора

Влияние температуры на результаты измерений предлагаем учитывать в соответствии с предложенной методикой:

- по измеренному значению кажущейся диэлектрической проницаемости ε_t^* определяют приблизительную концентрацию соли в растворе;
- используя зависимость, приведенную на рис. 4, определяют температурный коэффициент k ;

– на последнем этапе определяют реальное значение кажущейся диэлектрической проницаемости ε^* по формуле $\varepsilon^* = \varepsilon_t^* / k$.

Таким образом осуществляется температурная коррекция значений кажущейся диэлектрической проницаемости.

В уточненном экспресс-методе для определения параметров качества питьевой воды [4] используется резонансная частота измерительной ячейки с раствором электролита, которая также зависит от температуры. Для учета влияния температуры на значение резонансной частоты были проведены исследования, в результате которых получена зависимость резонансной частоты от кажущейся диэлектрической проницаемости раствора (рис. 5).

Полученные экспериментальные данные хорошо аппроксимируются степенной функцией (достоверность аппроксимации 0,987). Следовательно, для того чтобы получить скорректированное значение резонансной частоты с учетом влияния температуры необходимо по полученному значению ε^* рассчитать резонансную частоту f по формуле $f = 3984,3 \cdot \varepsilon^{*-0,4457}$. Скорректированное значение частоты будем использовать при определении концентрации и качественного состава электролита.

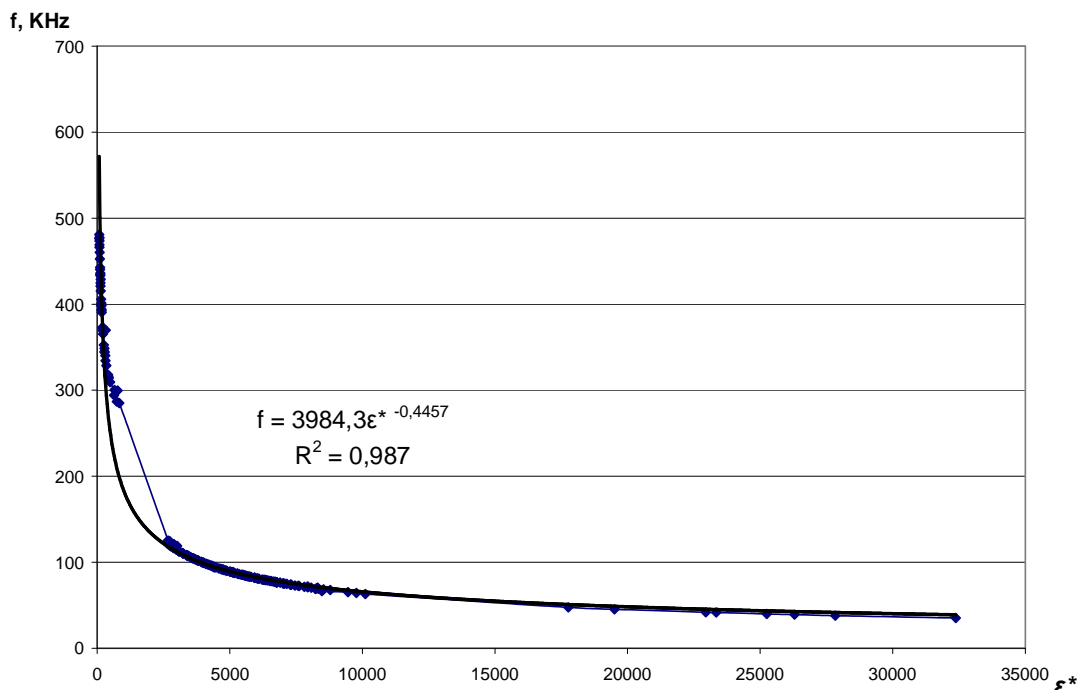


Рис. 5. Зависимость резонансной частоты измерительной ячейки от кажущейся диэлектрической проницаемости раствора

Корректировка величины общей минерализации воды с учетом водородного показателя рН. Как уже упоминалось ранее, при определении общей минерализации водных сред необходимо учитывать значения рН для более точного расчета указанного параметра.

Предложен следующий алгоритм корректировки рассчитанного значения общей минерализации водной среды:

- определить значение общей минерализации водной среды с помощью радиочастотного метода [2];
- измерить значение рН водной среды;
- если реакция водной среды явно кислая ($pH \ll 7$), то из полученного с помощью радиочастотного метода значения общей минерализации вычесть концентрацию ионов водорода H^+ , выраженную в мг-экв/л, которую легко определить, зная pH :

$$C_{H^+} = 10^{-pH} \cdot M_{H^+} = 10^{-pH} \cdot 1 = 10^{-pH}, \text{ [Г-экв/л]},$$

где M_{H^+} – масса иона водорода;

- если реакция водной среды явно щелочная ($pH \gg 7$), то из рассчитанного значения общей минерализации вычесть концентрацию ионов гидроксидов OH^- , также выраженную в мг-экв/л, которую можно вычислить с помощью значения pH и ионного произведения воды K_w [5]:

$$C_{OH^-} = \frac{K_w}{C_{H^+}} \cdot M_{OH^-} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{10^{-pH}} \cdot 17 = 17 \cdot 10^{pH-14}, \text{ [Г-экв/л]},$$

где M_{OH^-} – масса иона гидроксидов.

Так как реакция питьевой воды, как правило, нейтральная (то есть, $pH=6-8$), то в большинстве случаев можно обойтись без коррекции рассчитанного значения общей

минерализации питьевой воды по значению водородного показателя (использование коррекции для воды с рН=6-8 позволит увеличить точность определения общей минерализации только лишь на доли процента, так как при указанных уровнях рН концентрация ионов водорода или гидроксидов крайне мала и составляет порядка $10^{-3} \dots 10^{-5}$ мг-экв/л). Такая коррекция может потребоваться при определении общей минерализации *природных пресных вод*, для которых характерен гораздо более широкий спектр значений водородного показателя. Ошибка в определении минерализации пресных вод с ярко выраженной кислой (рН \leq 5) или щелочной (рН \geq 9) реакцией без использования коррекции по рН может составлять 7-10%, так как концентрация ионов водорода или гидроксидов в этом случае существенно выше и составляет порядка 0,5-1 мг-экв/л (а значение общей минерализации пресных природных вод лежит в пределах 7-15 мг-экв/л), следовательно, учет концентрации ионов водорода или гидроксидов при определении общей минерализации природных пресных вод позволит уменьшить погрешность ее определения на величину порядка (6-9)%.

В работе [2] была разработана математическая модель для расчета общей минерализации питьевой воды по радиочастотному методу, которая имеет два существенных недостатка:

- модель не учитывает тот факт, что кажущаяся диэлектрическая проницаемость ϵ^* является функцией температуры T ;
- в ней также не предусмотрена возможность корректировки рассчитанного значения общей минерализации по измеренной величине рН среды.

Влияние температуры и водородного показателя на результат определения общей минерализации было установлено в настоящей работе. Таким образом, для устранения указанных недостатков предлагается использовать уточненную математическую модель, которая приведена ниже:

$$C = \left(\frac{\epsilon^*(T) - \epsilon_{кипяч}^*(T)}{k} + \sqrt{C_{кипяч}} \right)^2 - \begin{cases} C_{H^+}, & pH \ll 7; \\ C_{OH^-}, & pH \gg 7. \end{cases} \quad (1)$$

Уточненная модель расчета общей минерализации питьевой воды позволяет получить более достоверные и точные данные: использование температурной коррекции позволит получать более точные значения общей минерализации водной среды (на 5-7%), а учет значения водородного показателя рН при определении общей минерализации природных пресных вод позволит уменьшить погрешность ее определения на величину порядка 10%.

В заключение следует отметить, что при определении общей минерализации питьевой воды и пресных вод питьевого назначения коррекцию полученного значения с учетом рН пробы можно не выполнять и ограничиться лишь температурной коррекцией.

Выводы:

1. Экспериментально установлено влияние температуры на величины кажущейся диэлектрической проницаемости и резонансной частоты измерительной ячейки, по которым определяют значение общей минерализации. Предложен принцип температурной коррекции результатов измерения указанных параметров и получено корректирующее уравнение для повышения точности определения общей минерализации воды.

2. Разработана методика корректировки рассчитанного значения общей минерализации пресной воды с помощью измеренного значения рН среды. При определении общей минерализации питьевой воды учет рН незначительно повышает точность определения (погрешность уменьшается на доли процента). Для природных пресных вод

учет рН при определении их общей минерализации существенен и позволяет уменьшить погрешность на величину порядка 8-10%.

3. Разработана уточненная математическая модель определения значения общей минерализации питьевой воды на основе измерения их радиочастотных характеристик (кажущейся диэлектрической проницаемости и резонансной частоты измерительной ячейки), учитывающая влияние температуры и рН на результат определения параметров качества пресных вод. Использование уточненной модели определения общей минерализации пресной воды позволяет уменьшить погрешность ее определения на величину порядка 10%.

Литература

1. Марковский Ю.Е. Возможности использования радиочастотных откликов в качестве информационных параметров, характеризующих состав и концентрацию водных растворов электролитов //Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: обчислювальна техніка та автоматизація. – Вип. 88. –Донецьк. – 2005. С. 132-137.

2. Зори А.А., Коренев В.Д., Марковский Ю.Е. Экспресс-метод определения общей минерализации питьевой воды. //Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: обчислювальна техніка та автоматизація. – Вип. 107. –Донецьк. – 2006. С.136-143.

3. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические свойства бинарных растворов, справочник – М.: Главная редакция физико-математической литературы изд-ва "Наука", 1977 – 400 с.

4. Марковский Ю.Е. Усовершенствованный радиочастотный экспресс-метод определения параметров качества питьевой воды //Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: обчислювальна техніка та автоматизація. – Вип.12(118) – Донецьк. – 2007. С.215-220.

5. Некрасов Б.В. Основы общей химии: Монография: В 2 тт Изд. 4-е, стереотип. – СПб.: Лань, 2003 – 1344 с.