

ЭКСПРЕСС-МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ

Зори А.А., Коренев В.Д., Марковский Ю.Е.

Донецкий национальный технический университет, г. Донецк
кафедра электронной техники

E-mail: yuriy_markovskyy@hotmail.com

Abstract

Zori A.A., Korenev V.D., Markovskyy Y.E. Express Method of Determination of Total Mineralization of Drinking Water. Existing methods of determination of total mineralization of water are considered. Main disadvantages of these methods are explained. New express method of determination of total mineralization of drinking water with acceptable accuracy is proposed.

Введение. Характеристику природных вод составляют на основе химического анализа. В зависимости от целей, производят или полный анализ, или ограничиваются определением лишь некоторых показателей.

Изучение струйности, скорости смешения воды притока с водой водоема, влияния сбрасываемых сточных вод на воды водоема и т.д. может быть произведено только по *общей минерализации* воды. Большое практическое значение общей минерализации воды при различных исследованиях и явилось причиной того, что работы многих авторов были направлены именно на изыскание различных способов определения этого параметра.

Существующие способы определения общей минерализации.

Криоскопия: Криоскопия использует снижение точки таяния или замерзания растворов веществ для определения их молекулярной массы или концентрации. Соль, растворенная в жидком растворителе, снижает давление насыщенных паров над раствором, вследствие чего снижается точка таяния или замерзания раствора. Снижение точки таяния или замерзания можно рассчитать по формуле:

$$\Delta T = K \cdot \frac{1000}{M_{p.k.}} \cdot \frac{a_2}{a_1}, \quad (1)$$

где ΔT — снижение точки таяния, количество граммов растворителя и растворенного материала в растворе, $M_{p.k.}$ — молярная масса растворенного компонента, K — криоскопическая постоянная (1,858 °С для чистой воды) и отношение a_1/a_2 — отношение количества растворенного вещества (в кг.) к количеству растворителя (в кг.) [1, 2].

Из формулы (1) вытекает, что снижение точки таяния на величину K соответствует наличию 1 моля растворенного и недиссоциированного вещества в 1 кг растворителя, что выражается единицей 1 осмоль на 1 кг растворителя (1 осм·кг⁻¹). Т.о., формуле (1) соответствует количество растворенного вещества в т.н. *осмолях*, что аналогично часто употребляемой единице моль, причем принимается во внимание степень диссоциации растворенного компонента. Осмоль (мОсмоль·кг⁻¹) рассчитывается по формуле (2), которая при использовании массовых процентов превращается в уравнение (3):

$$O_s = \frac{\Delta T}{K} = \frac{10^6}{M} \cdot \frac{a_2}{a_1} \quad (2)$$

$$O_s = \frac{\Delta T}{K} = \frac{10^6}{M} \cdot \frac{x}{100-x} = k \cdot \frac{x}{100-x} \quad (3)$$

где x — концентрация компонента в массовых процентах, M — молярная масса растворенного и недиссоциированного вещества, k — коэффициент пропорциональности осмоль ($\text{мОсмоль} \cdot \text{кг}^{-1}$).

Формула (1) позволяет определять концентрацию растворенных веществ или их молекулярную массу. На этом основано применение криоскопии в пищевой промышленности и при производстве напитков. При производстве ионизированных напитков и в здравоохранении также широко используют взаимосвязь снижения точки замерзания и осмотического давления.

Использование электропроводности воды для определения ее общей минерализации: Перспектива инструментального определения минерализации по электропроводности уже давно привлекает внимание исследователей. Ценным качеством этого метода является, прежде всего, возможность быстрой характеристики минерализации воды непосредственно у объекта, что очень важно при массовых определениях. При этом отпадает необходимость в громоздком химическом оборудовании. Наконец, преимуществом этого метода является возможность вести непрерывные наблюдения и при необходимости организовать дистанционную передачу данных.

Использованию метода электропроводности при гидрохимических исследованиях посвящена довольно обширная литература. В его применении можно выделить два направления: использование измерений электропроводности для суждения о динамике водных масс (смешение вод, направление течений, определение расхода воды, изучение струйности течений и др.) и нахождение величин минерализации путем установления связи между удельной электропроводностью и концентрацией отдельных ингредиентов или их общим содержанием. В первом случае требуются скорее относительные, чем абсолютные результаты измерений, поэтому этот метод уже нашел широкое применение при изучении динамики потоков и водных масс.

Значительно сложнее обстоит дело с определением абсолютной величины минерализации воды по измеренной ее электропроводности. Природные воды являются сложной смесью различных электролитов. Поскольку электропроводность зависит не только от концентрации и температуры, но и в сильной мере от ионного состава, то установление непосредственной связи между удельной электропроводностью и концентрацией ионов в воде может быть сделано лишь со значительными допущениями и погрешностями. Поэтому вполне понятным является то, что попытки многих исследователей разработать общий метод расчета минерализации воды по электропроводности до сих пор нельзя признать удовлетворяющими современные требования, предъявляемые к таким методикам, хотя для какого либо конкретного объекта результаты бывают вполне приемлемыми. При использовании разработанных методов для различных объектов конечный результат чаще всего имеет неудовлетворительную точность.

Учитывая высокую актуальность проблемы, напрямую связанную с постоянно ухудшающейся экологической ситуацией, многие фирмы начали выпускать приборы для экспресс-анализа параметров воды. Один из них — TDS-метр (Total Dissolved Solids) фирмы Zepter, измеряющий количество растворенных частиц на миллион молекул воды. Численно его показания равны общей минерализации, измеренной в миллиграммах на литр. Цена TDS-метра достаточно высока — 112 долл. США. Принцип измерения подобных устройств основан на зависимости электрической проводимости воды от количества растворенных солей. Из физики известно [3], что проводимость раствора определяется формулой

$$S = F \cdot Z_p \cdot n_p \cdot (U_p + U_m) / N_A,$$

где $F = 96,5 \cdot 10^3$ Кл/моль — число Фарадея; $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ — число Авогадро; Z_p — валентность положительно заряженных ионов в растворе; n_p — число

положительно заряженных ионов в единице объема электролита; U_p , U_m — подвижность соответственно положительно и отрицательно заряженных ионов. Формула наглядно показывает, что проводимость пропорциональна концентрации растворенных соединений. Конечно, она существенно зависит от растворенного вещества и температуры раствора [4], но считают, что средней концентрации 1000 мг/л примерно соответствует электропроводность 0,2 См/м. Именно это эмпирическое соотношение положено в основу пересчета электропроводности в условную концентрацию растворенных веществ в пересчете на конкретный тип соли (обычно NaCl), приведенной к температуре +25 °С. [5]

Из-за этого погрешность определения общей минерализации в различных условиях данным прибором может составлять до 40–50%. При использовании калибровочных растворов, подобных анализируемому раствору, точность определения может быть существенно повышена.

Отдельно стоит выделить метод определения общей минерализации воды по ее электропроводности, предложенный Н.И. Воробьевым [4], который пишет, что точность определения общего содержания солей может быть в значительной мере повышена, если данные по электропроводности сопоставить с содержанием в воде гидрокарбонатов и хлоридов. Общая схема определения минерализации по методу, предложенному Н.И. Воробьевым такова:

- аналитически (титрованием) (!) определяется содержание гидрокарбонатов и хлоридов;

- в первом приближении определяется общая минерализация в переводе на NaCl;

- по разности между этим числом и суммой хлоридов и гидрокарбонатов выводится приблизительное содержание сульфатов; полученные ориентировочные данные по общему количеству солей и количеству сульфатов совместно с точными данными по содержанию хлоридов и гидрокарбонатов и являются исходными для получения более точных значений общей минерализации;

- внесение поправок, учитывающих состав и концентрацию. Полученное после поправки значение общей минерализации является более точным, и, в свою очередь, дает возможность получения более точного значения поправочного коэффициента;

Недостатки данного метода очевидны:

- на начальном этапе автор титрованием находит содержание хлоридов и гидрокарбонатов, после чего вместо того, чтобы тем же титрованием определить наличие сульфатов, и, соответственно, общую минерализацию, проводит достаточно сложную аналитическую работу с использованием измерений электропроводности.

- предложенный в данной работе метод не является универсальным, т.е. его применение для растворов с произвольным химическим составом дает в итоге большую погрешность;

- в описываемом методе имеется большая разница между индивидуальными и групповыми электропроводностями различных солей (в зависимости от концентрации и вида соли погрешность может достигать недопустимо больших величин).

- при расчете общей минерализации данным способом средняя погрешность составляла около 10%.

- в работе не приведены данные по pH исследованных вод, хотя, наличие даже небольших количеств ионов H^+ и OH^- может в достаточной степени изменить наблюдаемую картину.

Акустический метод определения общей минерализации водной среды предложен в работе [6]. Предложено несколько вариантов акустического метода оперативного определения общей концентрации солей в воде. Суть акустического метода состоит в том, что исследуемую и эталонную среды одновременно облучают акустическими волнами и

измеряют время распространения между преобразователями, размещенными в каждой из сред.

Достоинствами данного метода можно считать возможность определения общей концентрации примесей в реальном масштабе времени, независимо от температуры и давления воды, а также анализ неорганических и органических веществ.

Однако приведенный метод можно считать экспресс-методом со значительными допущениями, поскольку измерения связаны с наличием достаточно объемной и сложной аппаратуры.

Постановка проблемы. Резюмируя написанное, можно сказать, что в настоящее время практически не существует методики, позволяющей с достаточной для практических целей точностью без использования сложного громоздкого оборудования и проведения длительных анализов, просто и быстро определить такой важный параметр качества воды, как общая минерализация.

Разработка методики определения общей минерализации пресной воды.

В нашей работе [7] был введен новый параметр, названный «кажущейся диэлектрической проницаемостью» и обозначенный ε^* , который может быть положен в основу методики расчета состава и концентрации водных растворов электролитов.

Нами были проведены исследования для определения зависимости кажущейся диэлектрической проницаемости и резонансной частоты измерительной ячейки от концентрации отдельных электролитов — модельных растворов, приведены графики зависимостей $\varepsilon^*(\sqrt{c})$, там же указано, что для определения концентраций растворов больше 1 мг-экв/л по измеренным значениям кажущейся диэлектрической проницаемости удобно использовать зависимость $\varepsilon^*(\sqrt{c})$.

Автором был предложен следующий алгоритм определения минерализации пресной питьевой воды с использованием параметра ε^* :

- получение зависимостей резонансной частоты измерительной ячейки и кажущейся диэлектрической проницаемости от концентрации для кипяченой воды. При этом предполагается, что в этом растворе электролита (кипяченой воде) полностью отсутствуют гидрокарбонаты и карбонаты и присутствуют только соли с анионами SO_4^{2-} и Cl^- , поскольку количество нитратов, нитритов и фосфатов в питьевой воде крайне незначительно.

- получение аналогичных зависимостей для обычной (некипяченой) питьевой воды. В этом случае к солям с упомянутыми анионами добавляются бикарбонаты (и карбонаты). Далее под словосочетанием «обычная питьевая вода» будем понимать некипяченую питьевую воду.

- определение по полученным зависимостям общей минерализации воды, выраженной в мг-экв/л.

- при ярко выраженной кислотной ($pH < 4$) или щелочной ($pH > 10$) реакции воды необходимо производить корректировку полученного значения минерализации; если реакция кислая, то из полученного значения минерализации необходимо вычесть концентрацию ионов H^+ , выраженную в мг-экв/л, которую легко определить, зная pH : $C_{H^+} = 10^{-pH} \cdot M_{H^+} = 10^{-pH} \cdot 1 = 10^{-pH}$, [г-экв/л], где M_{H^+} — масса иона водорода; если реакция щелочная, то из полученного значения минерализации необходимо вычесть концентрацию ионов OH^- , также выраженную в мг-экв/л, которую можно вычислить с помощью значения pH и ионного произведения воды [8]:

$$C_{OH^-} = \frac{K_w}{C_{H^+}} \cdot M_{OH^-} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{10^{-pH}} \cdot 17 = 17 \cdot 10^{pH-14}$$
, [г-экв/л], где M_{OH^-} — масса иона гидроксид-иона.

Определение общей минерализации кипяченой воды проводили следующим образом:

- по данным модельных растворов, не содержащих гидрокарбонатов и карбонатов, были найдены средние арифметические значения кажущейся диэлектрической проницаемости для каждой концентрации.
- по этим значениям построен график усредненной концентрационной зависимости $\varepsilon^*(\sqrt{c})$, которая была затем аппроксимирована прямой (см. рис. 1). Параметры аппроксимации: угловой коэффициент $k = 11832$, пересечение с осью ординат $b = -10339$, достоверность аппроксимации $R^2 = 0,989$.

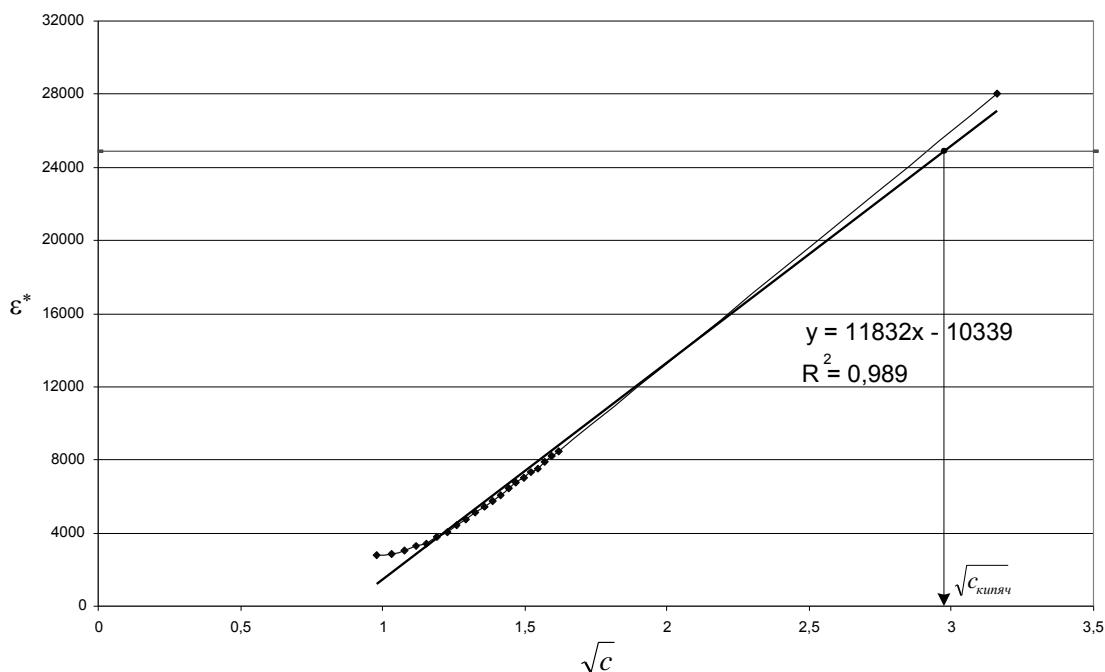


Рисунок 1 — Усредненная концентрационная зависимость $\varepsilon^*(\sqrt{c})$ для растворов электролитов, не содержащих карбонаты гидрокарбонаты, ее аппроксимация и нахождение общей минерализации кипяченой воды

Как показано в работе [7], кривая $\varepsilon^*(\sqrt{c})$ имеет два характерных участка: область концентраций до 0,7–0,8 мг-экв/л с явно нелинейным характером зависимости $\varepsilon^*(\sqrt{c})$, и область концентраций выше 1 мг-экв/л, где характер зависимости $\varepsilon^*(\sqrt{c})$ практически линейный. Поэтому для определения общей минерализации с помощью зависимости кажущейся диэлектрической проницаемости от квадратного корня из концентрации целесообразно использовать только второй ее участок. Далее, под понятием «усредненная концентрационная зависимость для электролитов, не содержащих гидрокарбонаты» будем иметь в виду участок зависимости $\varepsilon^*(\sqrt{c})$ только для концентраций более 1 мг-экв/л.

После построения усредненной зависимости по измеренному значению кажущейся диэлектрической проницаемости для кипяченой питьевой воды, по этой усредненной концентрационной зависимости (т.е., на аппроксимирующей прямой для этой зависимости) для электролитов, не содержащих карбонаты, определяется общая минерализация кипяченой воды.

Помимо солей, присутствующих в кипяченой питьевой воде, в обычной питьевой воде присутствуют еще и гидрокарбонаты. Основная сложность в определении минерализации питьевой воды по измерению ее кажущейся диэлектрической проницаемости (или

резонансной частоты ячейки) заключается именно в учете влияния гидрокарбонатов и карбонатов на результат измерения.

Для учета влияния гидрокарбонатов и карбонатов на значение общей минерализации была получена усредненная зависимость $\epsilon^*(\sqrt{c})$ для модельных растворов, содержащих только гидрокарбонаты и карбонаты (см. рис. 2). Получение этой зависимости аналогично получению ее для растворов, не содержащих карбонаты и гидрокарбонаты (см. выше). Полученная усредненная зависимость также была аппроксимирована прямой.

Параметры аппроксимации: угловой коэффициент $k = 8620,8$, пересечение с осью ординат $b = -8879,6$, достоверность аппроксимации $R^2 = 0,994$.

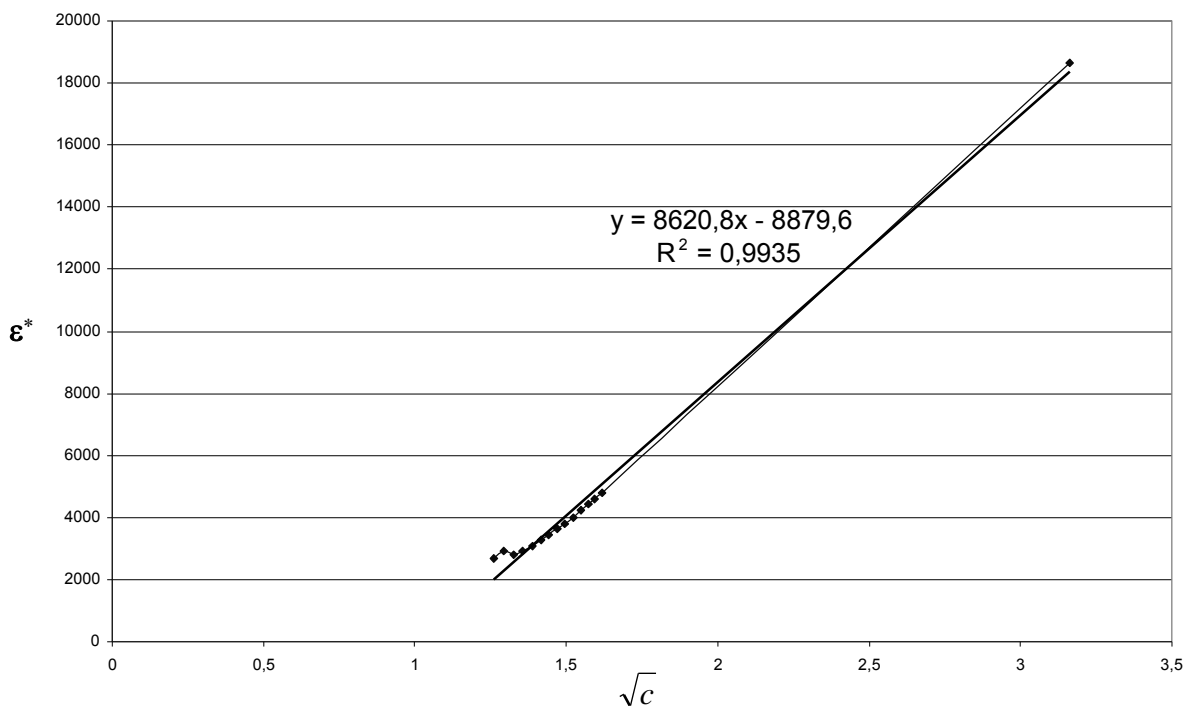


Рисунок 2 — Усредненная концентрационная зависимость $\epsilon^*(\sqrt{c})$ для растворов, содержащих только гидрокарбонаты и карбонаты и ее аппроксимация.

Значения кажущейся диэлектрической проницаемости для кипяченой питьевой воды и обычной питьевой воды равны, соответственно, 24860 и 26950. Большее значение кажущейся диэлектрической проницаемости обычной питьевой воды (по сравнению со значением кажущейся диэлектрической проницаемости кипяченой питьевой воды) обусловлено, прежде всего, наличием в ней гидрокарбонатов и карбонатов.

Находить общую минерализацию обычной питьевой воды предлагается следующим образом:

- по измеренному значению кажущейся диэлектрической проницаемости кипяченой воды определить ее общую минерализацию (см. выше);
- для определения вклада гидрокарбонатов и карбонатов в общую минерализацию измерить кажущуюся диэлектрическую проницаемость обычной питьевой воды; и вычислить разность $\Delta\epsilon^* = \epsilon^*_{обычн} - \epsilon^*_{кипяч}$, после чего разделить эту разность на значение углового коэффициента аппроксимирующей прямой для растворов, содержащих только гидрокарбонаты и карбонаты — $\Delta\epsilon^*/k_{карб}$.

– к значению общей минерализации кипяченой питьевой воды прибавить полученное значение $\Delta\varepsilon^*/k_{карб}$.

Т.о., формула для нахождения общей минерализации обычной питьевой воды следующая:

$$C_{обычн} = \left(\sqrt{C_{кипяч}} + \frac{\varepsilon^*_{обычн} - \varepsilon^*_{кипяч}}{k_{карб}} \right)^2 = \left(\sqrt{C_{кипяч}} + \frac{\Delta\varepsilon^*}{k_{карб}} \right)^2 \quad (4)$$

Значения общей минерализации обычной питьевой воды, полученные по формуле (4) отличаются от истинных значений общей минерализации обычной питьевой воды не более чем на 12 %, что для экспресс-методов является приемлемым.

Выводы:

1. На основании анализа существующих методик определения общей минерализации воды, сделан вывод о том, что методики, базирующиеся на измерении электропроводности, полностью исчерпали свои возможности. Информативность методик, основанных на определении криоскопических констант растворов, крайне низка, а методики, позволяющие провести количественный анализ раствора, требуют громоздкой аппаратуры и весьма длительного времени для проведения анализа. Следовательно, необходима разработка новой перспективной методики определения общей минерализации воды.

2. Предложенный авторами новый, достаточно простой экспресс-метод определения общей минерализации питьевой воды, основанный на определении радиочастотных параметров растворов, позволяет провести требуемые анализы с достаточной для практических целей точностью. Предлагаемый метод не требует громоздкой аппаратуры и сколько-нибудь значительных временных затрат.

3. Разработанная методика, реализующая указанный в п.2. метод, позволяет провести количественный анализ многокомпонентных растворов электролитов. Проверка методики на образцах питьевой воды в условиях влияния флуктуационных факторов — множественности катионного и анионного состава раствора, влияния на результат органических компонентов и коллоидных взвесей показала, что погрешность определения общего содержания не превышает 15 %, что достаточно для экспресс-анализа.

Литература

1. Owades J.L., Harris A.F.: Proc.Am.Soc Brew. Chem. 1964, p. 60.
2. Abele J.H.: Brew.Dig. 40, 1965, v.5, p.60.
3. Яворский Б., Детлаф А. Справочник по физике. — М.: Наука, 1968.
4. Н.И. Воробьев. Применение измерения электропроводности для характеристики химического состава природных вод. — М.: 1963. — 144 с.
5. Анализатор жидкости кондуктометрический "АГАТ-2" Руководство по эксплуатации.
6. Погребенник В.Д. Методи і вимірювальні системи оперативного визначення інтегральних параметрів водного середовища та донних викладів. Автореферат дис. д-ра тех. наук. 05.11.16 — Л., 2002.
7. 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.
8. Некрасов Б.В. Курс общей химии. М.: Госхимиздат, 1948 — 1005 с.