

## УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЙ РАДИОЧАСТОТНЫЙ ЭКСПРЕСС-МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ КАЧЕСТВА ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ

Марковский Ю.Е.

Донецкий национальный технический университет, г. Донецк

E-mail: [y.markovskyy@gmail.com](mailto:y.markovskyy@gmail.com)

### Abstract

*Markovskyy Y.E. Advanced radiofrequency express-method of determination of drinking waters quality parameters. A new advanced radiofrequency express-method of drinking waters quality monitoring allowing high-accuracy determination of not only drinking water total mineralization, but also water hardness and approximate water composition is considered.*

**Общая постановка проблемы.** Большое практическое значение общей минерализации воды при различных исследованиях, в первую очередь, при проведении экологического мониторинга является причиной того, что работы многих авторов ведутся в направлении поисков различных способов определения этого параметра.

Существующие методы определения общей минерализации воды имеют ряд существенных недостатков:

- значительные временные интервалы определения общей минерализации – в случае определения минерализации по сухому остатку [1];
- недостаточная точность определения общей минерализации (погрешность может достигать 30-40%) – в случае определения минерализации по электропроводности [2];
- наличие достаточно сложной и дорогой аппаратуры - при акустическом и криоскопическом методах определения общей минерализации [3, 4].

Нами в работе [5] уже был предложен способ определения общей минерализации питьевой воды по ее кажущейся диэлектрической проницаемости с точностью определения общей минерализации порядка 12-15%. Такая точность хоть и является приемлемой для экспресс-анализа, однако ее недостаточно для широкого практического использования этого метода. Поэтому нами было проведено усовершенствование разработанного метода и методики.

**Усовершенствованный радиочастотный метод определения общей минерализации питьевой воды.** В работе [6] нами были проведены объемные исследования для определения радиочастотных характеристик большого количества модельных растворов (растворов, содержащих основные присутствующие в питьевой воде катионы и анионы). Естественно, полученные значения кажущейся диэлектрической проницаемости и резонансных частот измерительной ячейки с пробами воды очень трудно соотнести с реальной концентрацией солей в воде, поскольку различия в частотах для растворов разных солей одинаковой концентрации крайне велико. В общеизвестных методиках определения уровня общей минерализации и жесткости принимают, что уровню электропроводности в 0,2 мкСм соответствует концентрация соли равная примерно 1 мг-экв. В некоторых методиках проводится предварительная калибровка прибора по NaCl или KCl. Однако, в случае существенного отклонения состава электролита от раствора натрия хлористого, например, вследствие повышенного содержания сульфатов или бикарбонатов, ошибка определения общей минерализации может достигать порядка 20 %<sup>1</sup>. На наш взгляд, подобных ошибок можно избежать и в значительной степени повысить точность определения общей минерализации и состава воды, приняв ряд допущений. Так можно с большой степенью вероятности постулировать, что:

<sup>1</sup> Аналогичные возражения можно привести и для случая определения жесткости, поскольку все известные приборы, основанные на определении электрической проводимости или электросопротивления, используют подобные допущения или калибруются по стандартным растворам хлоридов

— соотношение конкретных солей в питьевой воде в определенном регионе является в достаточной степени постоянным, что обусловлено составом природных вод, применяемых в качестве исходного материала при водоподготовке. Учитывая, что даже в одном регионе, например в Донецке, существует несколько природных источников, которые используются в качестве первичного сырья, например, вода каналов Северский Донец-Донбасс, или Днепр-Донбасс, а также существенные флуктуации состава природных вод из-за паводковых ситуаций или техногенных выбросов, одним из основных допущений при уточнении разработанного радиочастотного метода определения общей минерализации, жесткости и состава питьевой воды было, что соотношение конкретных солей в питьевой воде соответствует соотношению предельно допустимых концентраций соответствующих катионов и анионов, регламентируемых СНИП и ГОСТом для питьевой воды. Это предположение достаточно обоснованно, тем более, что вопреки все еще бытующему мнению об отсталости отечественной нормативной базы, по большинству параметров украинские СНИП не только удовлетворяют параметрам ВОЗ, но и даже превосходят их. Ниже в табл. 1 приведены предельно допустимые нормы катионов и анионов в питьевой воде, соответствующие стандартам качества для питьевой воды.

Таблица 1. Допустимые нормы катионов и анионов в питьевой воде, соответствующие стандартам качества для питьевой воды

ПОКАЗАТЕЛИ	СНИП, допустимое со- держание	Нормативы Европейского Союза, допустимое содержание
1	2	3
Вкус, привкус (баллы)	0	Приемлемый для потребителей
Запах (баллы)	1	-
Мутность по формазину	1	1-2
pH	6,5-8,5	7-9
Сухой остаток (мг/л)	1000	1000
Гидрокарбонаты (мг/л)	400	-
Жесткость общая (мг-экв./л)	0-7	6-7
Хлориды (мг/л)	250	350
Нитраты (мг/л)	20	50
Фториды (мг/л)	1,5	1,5
Сульфаты (мг/л)	250	-
Магний (мг/л)	65	-
Кальций (мг/л)	130	-
Натрий (мг/л)	200	200
Калий (мг/л)	20	-
Свинец (мг/л)	0,01	0,01
Ртуть (мг/л)	0,0005	0,001
Медь (мг/л)	1	2
Цинк (мг/л)	5	3
Железо (мг/л)	0,3	0,2
Марганец (мг/л)	0,05	0,05
Никель (мг/л)	0,02	0,02
Хром общий (мг/л)	0,05	0,05
Молибден (мг/л)	0,07	Контролируется ТУ на продукт
Серебро (мг/л)	0,025	
Четыреххлор. углерод (мг/л)	0,002	0,0001

Из анализа данных приведенных в табл.1 можно определить соотношение основных катионов и анионов в воде. Учитывая, что предельно допустимые нормы для целой группы катионов пренебрежимо малы и не смогут оказать сколько-нибудь заметного влияния на концентрационные зависимости воды можно с большой вероятностью считать, что состав питьевой воды определяется набором следующих ионов:  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ . Остальные группы катионов и анионов не могут внести существенного влияния в поведение данного электролита.

– Общая жесткость воды определяется суммарной концентрацией катионов кальция ( $Ca^{2+}$ ) и магния ( $Mg^{2+}$ ), хотя, в общем случае, все двухвалентные катионы в той или иной степени влияют на жесткость. Но на практике стронций, железо и марганец оказывают на жесткость столь небольшое влияние, что ими, как правило, пренебрегают. Алюминий и трехвалентное железо ( $Fe^{3+}$ ), соли которых используются в качестве коагулянтов на стадиях водоподготовки, также влияют на жесткость, но при уровнях рН, встречающихся в питьевой воде, их растворимость и, соответственно, «вклад» в жесткость ничтожно малы. Аналогично, можно не учитывать и незначительное влияние бария ( $Ba^{2+}$ ). Таким образом, под жесткостью мы в дальнейшем будем подразумевать исключительно содержание ионов кальция и магния. Общая жесткость подразделяется на карбонатную (временную) и некарбонатную (постоянную). Причем карбонатная жесткость составляет до 80% от общей жесткости. Обычно преобладает жесткость, обусловленная ионами кальция (до 70%); однако в отдельных случаях магниевая жесткость может достигать 50–60%.

– Карбонатная жесткость, которая образуется при растворении в воде именно из-за наличия бикарбонатов кальция и магния –  $Ca(HCO_3)_2$  и  $Mg(HCO_3)_2$  практически полностью устраняется при кипячении воды. Именно поэтому она и называется временной жесткостью. При нагреве воды неустойчивые бикарбонаты переходят в нерастворимую форму – карбонаты –  $CaCO_3\downarrow$  и  $MgCO_3\downarrow$  – и образуется накипь (котельный камень). Исходя из этого будем считать, что падение резонансной частоты измерительной ячейки в пробе с питьевой водой по отношению к кипяченой питьевой воде обусловлено исключительно наличием в последней бикарбонатов кальция и магния.

Т.о., для определения общей минерализации пробы питьевой воды можно использовать некоторую гипотетическую соль, состав и основность которой будут определены далее в результате соответствующих расчетов.

Из данных, приведенных в табл. 1, следует, что общий вклад в анионный состав питьевой воды бикарбонатов, сульфатов и хлоридов составляет практически 95% от общего количества анионов. Аналогичным образом катионный состав определяется в основном кальцием, магнием и натрием. Это позволяет провести расчет только по этим группам катионов и анионов, не принимая в учет остальной набор присутствующих в воде ионов.

Все вышеприведенные допущения достаточно обоснованы и в то же время позволяют осуществить практический расчет не только общей минерализации, но также жесткости и ионного состава конкретной пробы питьевой воды.

Проведем расчеты для определения состава и основности гипотетической соли, которая необходима для расчета общей минерализации пробы питьевой воды: В соответствии с нашими допущениями кальций и магний в виде карбонатов при кипячении выпадут в осадок, а остаток бикарбонатов перейдет в карбонат натрия  $Na_2CO_3$ . Таким образом, количество образовавшихся нерастворимых карбонатов кальция и магния составит:

– для кальция:  $130/(40,08 \cdot 2) = 1,622$  мг-экв/л, где 130 – максимально допустимое содержание карбоната кальция в питьевой воде в мг/л (см. табл.1), 40,08 – его молекулярная масса, 2 – его основность;

– для магния –  $65/(24 \cdot 2) = 1,354$  мг-экв/л, где 65 – максимально допустимое содержание карбоната магния в питьевой воде в мг/л (см. табл.1), 24 – молекулярная масса карбоната магния, 2 – его основность [7].

В сумме количество карбонатов кальция и магния составит 2,976 мг-экв/л. Данное количество необходимо вычесть из возможного содержания карбоната натрия. Т.о., общее до-

пустимое количество образовавшегося карбоната натрия  $Na_2CO_3$ , содержащегося в пробе с кипяченой водой составит 0,524 мг-экв/л, где 7 – максимально допустимая жесткость питьевой воды (см. табл.1), 2 – основность карбоната натрия.

Количество сульфата натрия  $Na_2SO_4$ , исходя из предельно допустимого содержания сульфатов, составит:  $250/(96 \cdot 2) = 1,302$  мг-экв/л, где 250 – максимально допустимое содержание сульфата натрия в питьевой воде в мг/л (см. табл.1), 96 – молекулярная масса карбоната магния, 2 – его основность.

Содержание хлорида натрия  $NaCl$  определяем как разницу между предельно допустимым содержанием натрия и количества натрия в карбонатах и сульфатах, что составит:

$$8,69 - 2 \cdot (1,302 + 0,524) = 5,038 \text{ мг-экв/л.}$$

Т.о., гипотетический раствор питьевой воды будет содержать: 0,524 мг-экв/л  $Na_2CO_3$ , 1,302 мг-экв/л  $Na_2SO_4$  и 5,038 мг-экв/л  $NaCl$  или в процентном отношении 7,63 %  $Na_2CO_3$ , 18,97 %  $Na_2SO_4$  и 73,40 %  $NaCl$ .

Для определения общей минерализации питьевой воды необходимо измерить значение резонансной частоты измерительной ячейки с пробами водопроводной и кипяченой воды. Проведенные нами измерения дают среднее значение резонансной частоты (по результатам 10 наблюдений) для измерительной ячейки с кипяченой водой  $f_{cp,кип} = 54,13$  кГц, а для ячейки с водопроводной водой  $f_{cp} = 48,9$  кГц.

Учитывая, что резонансная частота смеси солей, как было определено нами ранее [6], аддитивна сумме резонансных частот исходных солей, можно провести теоретический расчет концентрационной зависимости резонансной частоты измерительной ячейки с раствором предполагаемого состава.

Т.к. для питьевой воды значение общей минерализации составляет в среднем (5-8) мг-экв/л, то в качестве начальной точки для проведения расчета целесообразно взять концентрацию 3,5 мг-экв/л. Для определения теоретического значения резонансной частоты, соответствующей конкретной концентрации соли, необходимо просуммировать значения резонансных частот для карбоната натрия, сульфата натрия и хлорида натрия, учитывая парциальный вклад каждого компонента в гипотетическом растворе. Расчет необходимо проводить до тех пор, пока рассчитанное теоретическое значение резонансной частоты не совпадет с экспериментально полученным значением резонансной частоты кипяченой воды ( $f_{cp,кип} = 54,13$  кГц) – в результате получим значение общей минерализации кипяченой питьевой воды; затем продолжаем описанную процедуру до тех пор, пока рассчитанное теоретическое значение резонансной частоты не совпадет с экспериментально полученным значением резонансной частоты некипяченой питьевой воды ( $f_{cp} = 48,9$  кГц) – значение концентрации, при которой эти значения совпали (или же незначительно отличаются) будет являться значением общей минерализации некипяченой воды. Разность между полученными значениями общей минерализации кипяченой и некипяченой питьевой воды будет обусловлена только лишь карбонатной жесткостью. Данные расчета приведены в табл. 2.

Таблица 2. Расчетные значения резонансной частоты измерительной ячейки с кипяченой водой (для гипотетического раствора соли)

Концентрация соли, мг-экв/л	Резонансная частота измерительной ячейки с раствором соли f, кГц			
	$Na_2CO_3$	$Na_2SO_4$	$NaCl$	0,0763 $Na_2CO_3$ + 0,1897 $Na_2SO_4$ + 0,7340 $NaCl$
3,5	78,7	66,4	62,51	64,47
4,0	74,14	62,88	59,31	61,11
5,0	67,53	57,68	54,54	56,12
5,1	67,00	57,26	54,15	55,72
5,2	66,49	56,85	53,78	55,33
5,3	65,94	56,41	53,37	54,90

Концентрация соли, мг-экв/л	Резонансная частота измерительной ячейки с раствором соли f, кГц			
	$Na_2CO_3$	$Na_2SO_4$	$NaCl$	$0,0763 Na_2CO_3 + 0,1897 Na_2SO_4 + 0,7340 NaCl$
5,4	65,52	56,07	53,06	54,57
5,5	65,06	55,7	52,72	54,55
5,52	64,96	55,62	52,65	54,15
6	62,95	54,01	51,15	52,59
6,5	61,12	52,52	49,78	51,16
7,0	59,5	51,21	48,57	49,9
7,2	58,92	50,73	48,12	49,43
7,3	58,62	50,50	47,90	49,20
7,4	58,35	50,27	47,69	48,99
7,47	58,22	50,16	47,58	48,88

Т.о., экспериментально определенным резонансным частотам измерительной ячейки соответствуют растворы гипотетической соли 5,52 мг-экв/л и 7,45 мг-экв/л. В соответствии с нашими исходными предположениями разница между этими концентрациями соответствует содержанию солей жесткости – 1,95 мг-экв/л.

Выразим значение общей минерализации в мг/л, проведя соответствующие расчеты.

Соотношение кальция и магния в солях жесткости согласно нашим предположениям равно отношению предельно допустимых концентраций этих катионов в СНиП – 54,5% кальция и 45,5% магния. Отсюда количество ионов кальция  $Ca^{2+}$  составляет

$$1,95 \cdot 0,545 \cdot 2 \cdot 40,08 = 85,19 \text{ мг/л,}$$

где 2 – валентность кальция, 40,08 – молекулярная масса кальция).

Количество ионов магния  $Mg^{2+}$  рассчитывается таким же образом и составляет

$$1,95 \cdot 0,455 \cdot 2 \cdot 24 = 42,59 \text{ мг/л,}$$

где 2 – валентность магния, 24 – молекулярная масса магния.

Содержание карбонатного аниона  $HCO_3^-$  в карбонате натрия, находящегося в кипяченой воде, составляет

$$5,52 \cdot 0,0763 = 0,42 \text{ мг-ион,}$$

что соответствует аналогичному количеству мг-экв/л или мг-моль одновалентного аниона  $HCO_3^-$ . Таким образом, содержание бикарбонатов в растворе составляет:

$$(1,95 \cdot 2 + 0,42) \cdot 61 = 263,52 \text{ мг/л.}$$

Общая минерализация воды может быть рассчитана как сумма содержания солей, находящихся в растворенном состоянии:

- бикарбонат натрия  $NaHCO_3$  –  $5,52 \cdot 0,0763 \cdot 84 = 35,38$  мг/л;
- сульфат натрия  $Na_2SO_4$  –  $5,52 \cdot 0,1897 \cdot 2 \cdot 142 = 297,39$  мг/л;
- хлорид натрия  $NaCl$  –  $5,52 \cdot 0,7340 \cdot 58,5 = 237,02$  мг/л;
- бикарбонат кальция  $Ca(HCO_3)_2$  –  $1,95 \cdot 2 \cdot 0,545 \cdot 101 = 214,68$  мг/л;
- бикарбонат магния  $Mg(HCO_3)_2$  –  $1,95 \cdot 2 \cdot 0,455 \cdot 85 = 150,83$  мг/л.

Т.о., расчетное значение общей минерализации составляет 935,3 мг/л.

Сравнительный анализ рассчитанных нами параметров с результатами химического анализа питьевой воды приведен в табл.3 ниже.

Таблица 3. Сравнение рассчитанных параметров качества питьевой воды с результатами химического анализа

Параметр	Расчетное значение	Хим. анализ	Погрешность, %
Общая минерализация, мг/л	935,3	919,2	1,75
$\Sigma(Ca^{2+} + Mg^{2+})$	127,78	130,2	1,86
$Ca^{2+}$ мг/л	85,19	96,2	11,44
$Mg^{2+}$ мг/л	42,58	34	25,24

Параметр	Расчетное значение	Хим. анализ	Погрешность, %
$HCO_3^-$ мг/л	237,9	280,6	15,22
$SO_4^{2-}$	200,21	282,3	29,08

Из результатов, приведенных в табл.3 следует, что погрешность усовершенствованного радиочастотного метода определения общей минерализации в 6 раз меньше погрешности метода определения общей минерализации, разработанного нами в [5]. Кроме того, предложенный усовершенствованный метод, помимо общей минерализации питьевой воды, позволяет определить еще ряд важных параметров качества питьевой воды, таких как, жесткость питьевой воды с погрешностью 1,86% и примерное содержание некоторых ионов с погрешностью 15-30%, что согласуется с требованиями экспресс-анализа.

#### Выводы:

1. Предложенный усовершенствованный метод определения параметров качества питьевой воды, базирующийся на принятой нами гипотезе «соотношения солей», ряде сформулированных допущений и разработанной методике расчета, является более точным, чем метод, предложенный нами ранее в [5].

2. Помимо определения общей минерализации питьевой воды, предложенный экспресс-метод, благодаря разработанной методике расчета параметров качества питьевой воды, позволяет определить жесткость питьевой воды с погрешностью менее 2%.

3. Преимуществом предложенного усовершенствованного метода является то, что он позволяет определить также примерный состав питьевой воды с приемлемой для экспресс-анализа погрешностью 15-30%.

#### Литература

- ГОСТ 18164-72 Вода питьевая. Метод определения содержания сухого остатка.
- Воробьев Н.И. Применение измерения электропроводности для характеристики химического состава природных вод. – М.: 1963. – 144с.
- 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.
- Owades J.L., Harris A.F.: Proc.Am.Soc Brew. Chem. 1964, p.60.
- Зори А.А., Корнев 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.
- 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.
- Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии под ред. Куриленко О.Д. Изд. 3. – К.: 1965. – 835с.