

МОДЕЛЮВАННЯ ВИМІРЮВАЛЬНОГО КАНАЛУ ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ ІОНІВ ЗАЛІЗА У СТИЧНИХ ВОДАХ

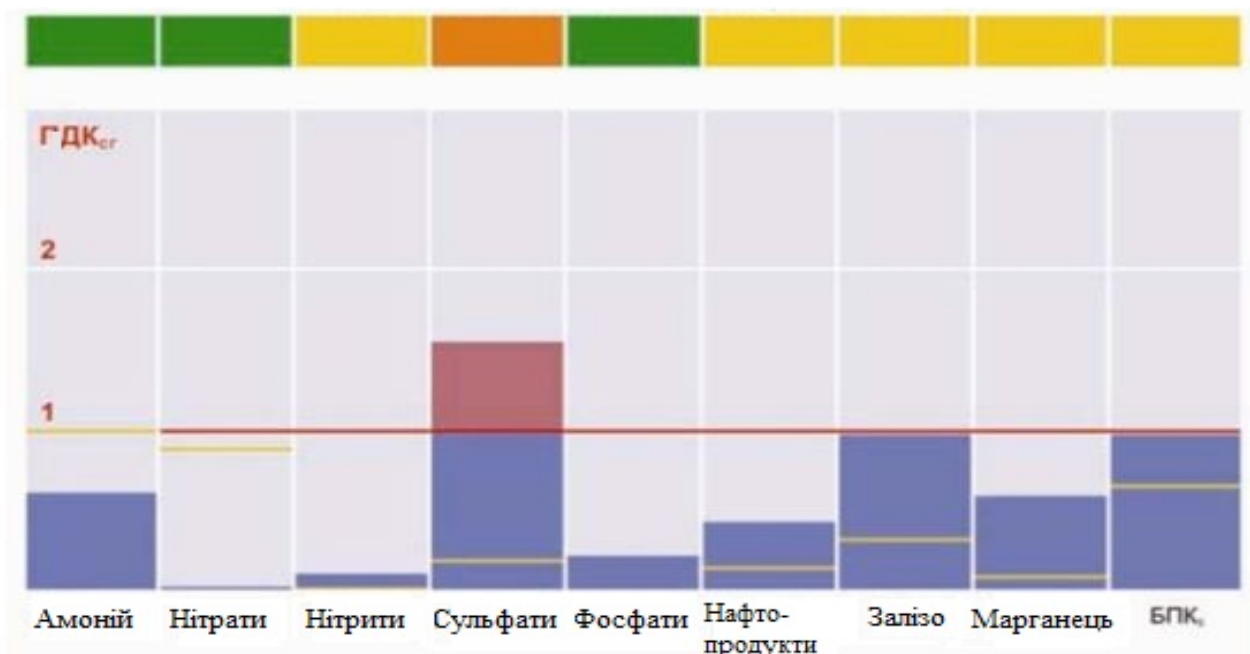
Денисов А.А., студент; Хламов М.Г., проф., к.т.н.

(ДВНЗ «Донецький національний технічний університет», м. Донецьк, Україна)

Проблема якості водних ресурсів є однією з основних екологічних проблем Донецької області. Водні ресурси річок і озер в Донбасі дуже скромні. Якщо при цьому врахувати невелику кількість атмосферних опадів і їх високу випаровуваність, то стане зрозумілим, чому проблема водопостачання є для краю однією з найважливіших.

За даними лабораторних досліджень проб води, проведених управлінням екології та природних ресурсів, після скидання стічних вод було встановлено перевищення вмісту багатьох шкідливих речовин, серед яких є й важкі метали[1]. У таблиці 1 наведена екологічна оцінка якості води.

Таблиця 1 – Екологічна оцінка якості води



Високий рівень забруднення відбувається внаслідок неефективної роботи більшості водоочисних споруд та систем водовідведення підприємств; високого антропогенного навантаження на басейн річки; недосконалості економічного механізму водокористування; виділення недостатніх коштів на водоохоронні цілі; неефективного управління і недотримання природоохоронного законодавства.

Основні джерела надходження важких металів:

- стічні води, що надходять з електросталеплавильного цеху (ЕСПЦ) Донецького металургійного заводу (ДМЗ);
- шахтні води шахти ім. Горького та шахти ім. А.Ф. Засядька;
- поверхневий стік з території міста;
- розташовані поблизу річки відвали та звалища побутового сміття.

Термін "важкі метали" пов'язаний з високою атомною масою. Ця характеристика зазвичай ототожнюється з поданням про високу токсичність. Однією з ознак, що дозволяє відносити метали до тяжких, є їх щільність (більше п'яти). Насамперед становлять інтерес ті метали, які найбільш широко і в значних обсягах використовуються у виробничій діяльності і в результаті накопичення в зовнішньому середовищі становлять серйозну небезпеку з точки зору їх біологічної активності та токсичних властивостей.

Головна небезпека важких металів полягає в тому, що вони мають властивість накопичуватися в людському організмі, викликаючи з часом серйозні проблеми зі здоров'ям. Потрапляючи в наш організм, важкі метали осідають на стінках життєво важливих органах (наприклад, в печінці чи нирках), тим самим, значно знижуючи їх фільтраційну здатність. Зважаючи на той факт, що печінка відповідає, в тому числі, за переробку шкідливих, а часом навіть отруйних речовин, а нирки відповідають за виведення цих речовин з організму, не важко уявити собі наслідки перенасичення токсинами нашого організму.

Залізо — хімічна речовина, яка складається з феруму — хімічного елемента з атомним номером 26. Атомна маса заліза 55,847. Це сріблясто-сірий, пластичний і ковкий метал, який легко окиснюється, утворюючи оксиди феруму у вигляді товстої плівки (іржі), що сповільнюють подальше руйнування заліза.

На зміну змісту важких металів у водоймах впливають рН, жорсткість і температура води. За інших рівних умов із зростанням температури середовища токсичність металів зростає, що, можливо, перш за все пов'язано з активізацією біологічних процесів в екосистемах, у тому числі процесами акумуляції металів. Вплив рН зводиться до того, що в кислих водах токсичність проявляється при більш низьких концентраціях, ніж у лужних.

Визначенню заважають катіони, які утворюють ще менш розчинні опади, ніж іони металів, які визначаються. Якщо обчислена відносна похибка занадто висока, то слід подбати про процедуру маскування тієї чи іншої домішки.

В даний час існують дві основні групи аналітичних методів для визначення важких металів: електрохімічні та спектрометричні. З розвитком мікроелектроніки електрохімічні методи отримують новий розвиток, тоді як раніше вони поступово витіснялися спектрометричними методами. Серед спектрометричних методів визначення важких металів перше місце займає атомно-абсорбційна спектрометрія з різною атомізацією зразків: атомно-абсорбційна спектрометрія з полум'яною атомізацією та атомно-абсорбційна спектрометрія з електротермічної атомізацією в графітовій кюветі. Основними способами визначення декількох елементів одночасно є атомна емісійна спектрометрія і мас-спектрометрія з індукційно зв'язаною плазмою. За винятком останнього решта спектрометричних методів мають занадто високу межу виявлення для визначення важких металів у воді[2].

Для розробки вимірювального каналу концентрації іонів заліза використовуємо потенціометричний метод з іоноселективними електродами (ІСЕ). Перевагами даного методу є експресність аналізу, простота обладнання, можливість проведення безперервних вимірювань на місці відбору проби. Визначенню іонів металів за допомогою ІСЕ заважають деякі органічні речовини поверхневих вод.

Суть методу полягає у вимірюванні рівноважного електричного потенціалу вимірювального іоноселективного електрода щодо потенціалу електрода порівняння і обчисленні концентрації. Іоноселективні електроди - це сенсори, потенціал яких лінійно залежить від логарифма активності іона в розчині, вони дозволяють вибірково визначати активність одних іонів в присутності інших.

Потенціал мембранного електрода виникає за рахунок обміну іонами між розчином і мембраною електрода. Напівпроникна мембрана відокремлює внутрішню частину електрода (внутрішній розчин) від аналізованого (зовнішнього) розчину і має здатність пропускати переважно іони одного виду. Активність іонів у внутрішньому розчині постійна[3].

Якщо розчин крім визначається іона А містить сторонні іони К, потенціал іоноселективного електрода описується рівнянням Нікольського (модифікованим рівнянням Нернста):

$$E = const + \frac{0,059}{n_A} \lg (a_A + k_{A/K}^{пот} a_K^{n_A/n_K} + \dots)$$

де const - константа, що залежить від значень стандартних потенціалів; a_A і n_A , a_K і n_K - активності і заряди основного і стороннього іонів відповідно. Коефіцієнт селективності

можна визначити експериментально, чим менше його величина, тим більше електрод селективний по відношенню до обумовленого іону[4].

Виконано моделювання засобу вимірювання. Параметри похибок встановлені при температурі 25°C і відсутності іонів міді; а також відсутності шумів або при шумах значно менших шуму квантування:

систематична похибка – $8 \times 10^{-6} \text{ мг/дм}^3$

випадкова похибка $6 \times 10^{-4} \text{ мг/дм}^3$

максимальна похибка $0,0011 \text{ мг/дм}^3$

макс. значення приведеної похибки 0,14%

На підставі розрахунків також побудовано залежності концентрації іонів заліза від різних факторів, що впливають. Характеристику перетворення ІСЕ на залізо наведено на рисунку 1.

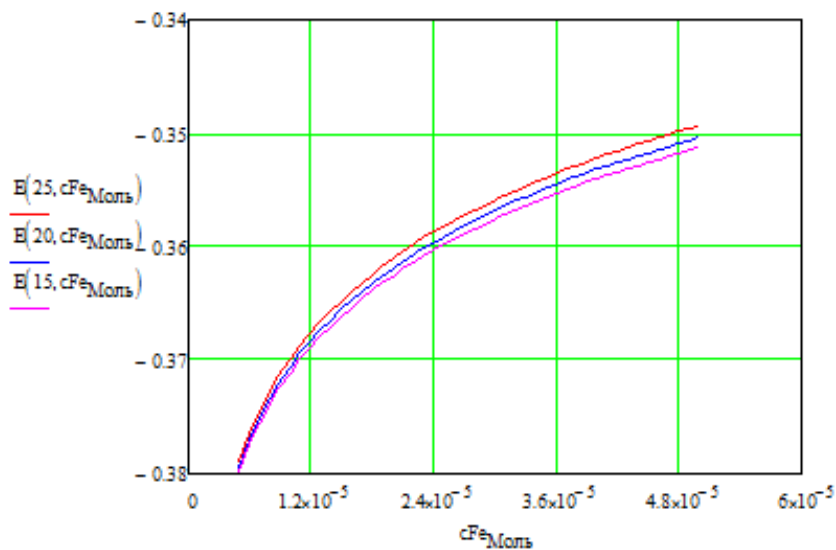


Рисунок 1 – Характеристика перетворення ІСЕ на залізо при зміні температури

Як видно з рисунку 1, при невеликій концентрації іонів заліза - вплив температури неістотний. Проте зі збільшенням концентрації - збільшується й вплив температури.

На рисунку 2 наведено характеристику перетворення при впливі іонів міді.

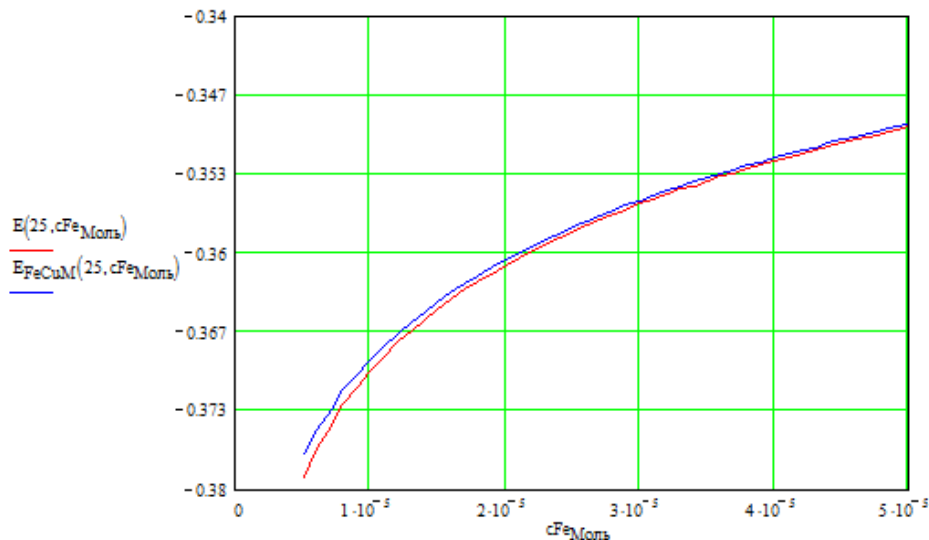


Рисунок 2 – Характеристика перетворення ІСЕ на іони заліза при впливі іонів міді

Навіть при однаковій температурі похибка при впливі іонів міді - істотно збільшується. Отже аналіз наведених даних показує, що вплив усіх факторів збільшує похибки вимірювання. Параметри похибок при зміні температури води наведено у таблиці 2.

Таблиця 2 - Параметри похибок при різних значеннях температури води

Значення температури, °С	15	20	24
систематична похибка, мг/дм ³	0,2	0,09	0,017
випадкова похибка, мг/дм ³	0,06	0,027	0,005
макс. похибка, мг/дм ³	0,3	0,14	0,026
макс. значення приведеної похибки, %	40	18	3

Параметри похибок при різних значеннях концентрації іонів міді наведено у таблиці 3.

Таблиця 3 - Параметри похибок при різних значеннях концентрації іонів міді

Концентрація іонів міді, мг/дм³	0,5	0,25	0,05
систематична похибка, мг/дм ³	0,04	0,022	0,004
випадкова похибка, мг/дм ³	5×10^{-4}	6×10^{-4}	5×10^{-4}
макс. похибка, мг/дм ³	0,04	0,023	0,005
макс. значення приведеної похибки, %	6	2,9	0,7

Фактори іонів міді та впливу температури - дуже істотні, вони сильно змінюють величину похибки вимірювання, тому необхідно передбачити відповідні засоби корекції похибки.

Такими засобами можуть бути або апаратні засоби (вплив представляється у вигляді напруги і віднімається від сигналу), або алгоритмічні методи. При алгоритмічних методах - в процесорній пристрій вноситься результат вимірювання температури і можливий результат вимірювання концентрації іонів міді з іншого каналу. При цьому необхідно забезпечити компенсацію цих факторів за допомогою алгоритму.

Даний алгоритм буде розроблений у подальшій роботі, також як і алгоритм корекції від впливів. Буде розглянута ефективність кожного методу.

Перелік посилань

1. Матеріали радіологічного центру "Стакс"
2. Камман К. - Робота з іоноселективними електродами. М.: Світ, 1980. – 268с.
3. Нікольський Б.П., Матерова Е.А. – Іоноселективні електроди. – Л: Хімія, 1980. – 206 с.
4. Шевчук І.А., Симонова Т.М. – Іоноселективні електроди в аналізі природних і промислових об'єктів. Навчальний посібник. – Донецьк: «Норд-комп'ютер», 2007. – 206 с.