

ОЦЕНКА СТЕПЕНИ ВЛИЯНИЯ pH НА ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ КОБАЛЬТА (СО) В СТОЧНЫХ ВОДАХ

Кочергин А. Г., магистрант; Борисов А. А., доц., к.т.н., доц.

(ГОУ ВПО «Донецкий национальный технический университет», г. Донецк, ДНР)

Влияние pH раствора на окрашенные комплексы выражается в различных формах, однако в большинстве случаев оно сводится к разрушению или изменению состава окрашенного соединения. Иногда оно способствует образованию окрашенных комплексов с посторонними ионами, присутствующими в растворе, обуславливает изменение растворимости окрашенных соединений, влияет на состояние окислительно-восстановительного взаимодействия.

Окрашенные комплексы с анионами сильных кислот. Анионы сильных кислот (Cl^- , I^- , SCN^- и др.) даже при очень высокой концентрации H^+ в растворе не связываются ими в молекулы кислоты, поэтому концентрация анионов в растворе изменяется незначительно. При повышении кислотности раствора протонизация реагента протекает в незначительной степени, и условная константа устойчивости комплекса MR_n практически остается без изменений. Следовательно, повышение кислотности раствора не приводит к разрушению окрашенного соединения, образованного анионом сильной кислоты.

При уменьшении кислотности среды, т. е. при повышении pH раствора, катионы металла, как правило, взаимодействуют с OH-ионами, образуя в конечном счете малорастворимые гидроксиды или основные соли. Окрашенное соединение при этом разрушается. Малорастворимое соединение может и не образоваться, тем не менее участие определяемых катионов в сопряженном комплексообразовании с OH-ионами значительно уменьшает условную константу устойчивости окрашенного комплекса и, следовательно, приводит к уменьшению степени связанности определяемого иона в окрашенное соединение. Особенно сильное влияние наблюдается для малопрочных комплексов, которые при увеличении pH раствора могут быть разрушены полностью.

Поэтому реакции образования окрашенных соединений ионов металлов с анионами сильных кислот целесообразно проводить в достаточно кислых средах, где условная константа устойчивости окрашенного комплекса сохраняет свое наибольшее значение.

Окрашенные комплексы с анионами слабых кислот. Когда в качестве реагентов используют слабые органические кислоты HR (салициловая кислота, ализарин, диметилглиоксим и др.), изменение pH раствора оказывает очень сильное, хотя внешне и не всегда заметное, влияние. Полнота связывания иона M в окрашенное соединение MR_n зависит от концентрации в растворе анионов реагента R^- , которая в свою очередь зависит от концентрации H^+ в растворе. В кислых растворах концентрация R^- бывает невелика, так как равновесие ионизации слабой кислоты HR сильно смещено в сторону недиссоциированной (кислотной) формы реагента. Увеличить концентрацию R^- путем повышения общей концентрации реагента не всегда удается, поскольку слабые органические кислоты часто имеют ограниченную растворимость. В этом случае концентрацию увеличивают повышением pH раствора, которое смещает равновесие ионизации кислоты в сторону его солевой формы R^- .

Таким образом, реакции образования окрашенных соединений ионов металлов с анионами слабых кислот следует проводить по возможности в менее кислых средах. Однако уменьшение концентрации H^+ необходимо осуществлять очень осторожно, так как при повышении pH раствора может происходить образование основных солей или гидроксидов, определяемых металлов; может изменяться состав окрашенного соединения вследствие ступенчатости комплексообразования. В некоторых случаях, когда влияние конкурирующего комплексообразования OH-ионов преобладает над влиянием депротонирования реагента,

повышение рН раствора может привести к противоположным результатам, т. е. к уменьшению степени связанности иона М в окрашенное соединение. Поэтому максимальный выход светопоглощающего комплекса будет наблюдаться только в определенном интервале значений рН раствора [1].

В данном случае в качестве экстракта используется один из простейших кетонов — ацетон (C_3H_6O). Реакции образования окрашенных соединений следует проводить по возможности в менее кислых средах. Исходя из этого изменение поправочного коэффициента будет иметь вид рис. 1

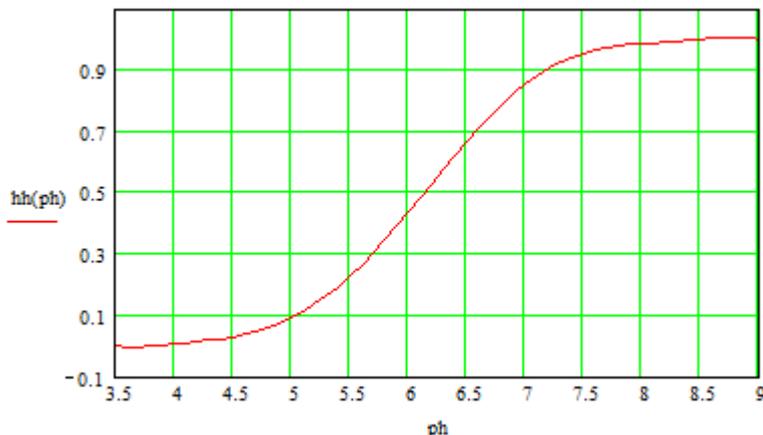


Рисунок 1 – Изменение поправочного коэффициента от рН

Необходимо вносить правку по уровню рН, на выходе оптического канала. На рис. 2 представлена выходная спектральная характеристика оптического канала, при максимальном уровне концентрации и минимальном.

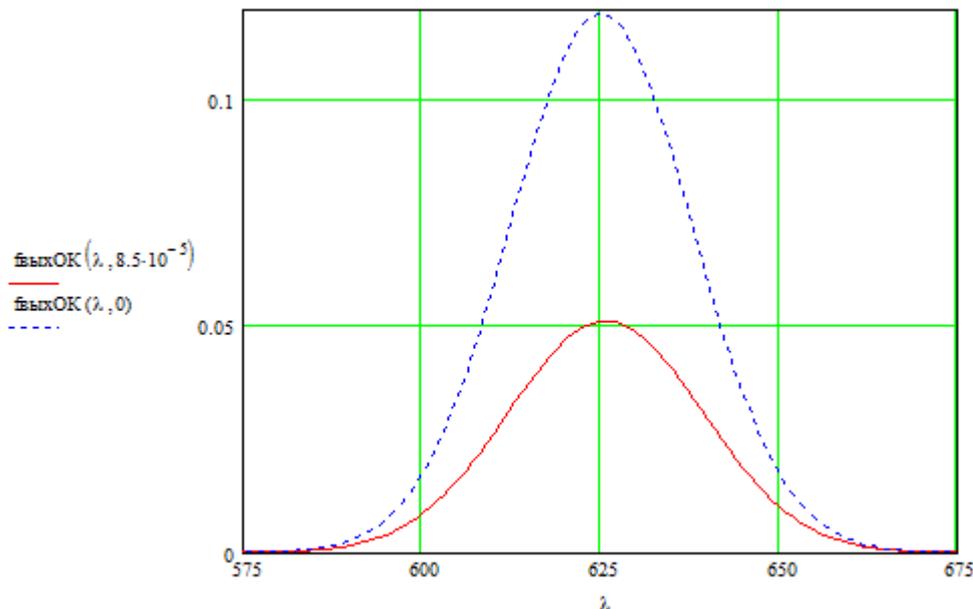


Рисунок 2 – Спектр поглощения на выходе ОК

Спектральная плотность потока на выходе оптического канала с учетом поправки на кислотность (рН) описывается выражением:

$$f_{\text{выхОК}}(\lambda, C, ph, t) = f_{\text{вхОК}}(\lambda) \cdot TOK(\lambda, C) \cdot hh(ph) \cdot ee(t) \quad (1)$$

где $TOK(\lambda, C)$ – световой поток оптического канала;

$f_{\text{вхОК}}(\lambda)$ – спектральная плотность входного потока;

$hh(ph)$ – поправочный коэффициент на уровень кислотности (рН);

$ee(t)$ – поправочный коэффициент по температуре;

Учитывая сделанную поправку в уравнении (1) получим следующий график с учетом поправки на уровень кислотности (pH) при минимальной концентрации на рис.3 и максимальной концентрации на рис.4. Уровень кислотности изменяется в пределах от 9 и до 5, с шагом 1.

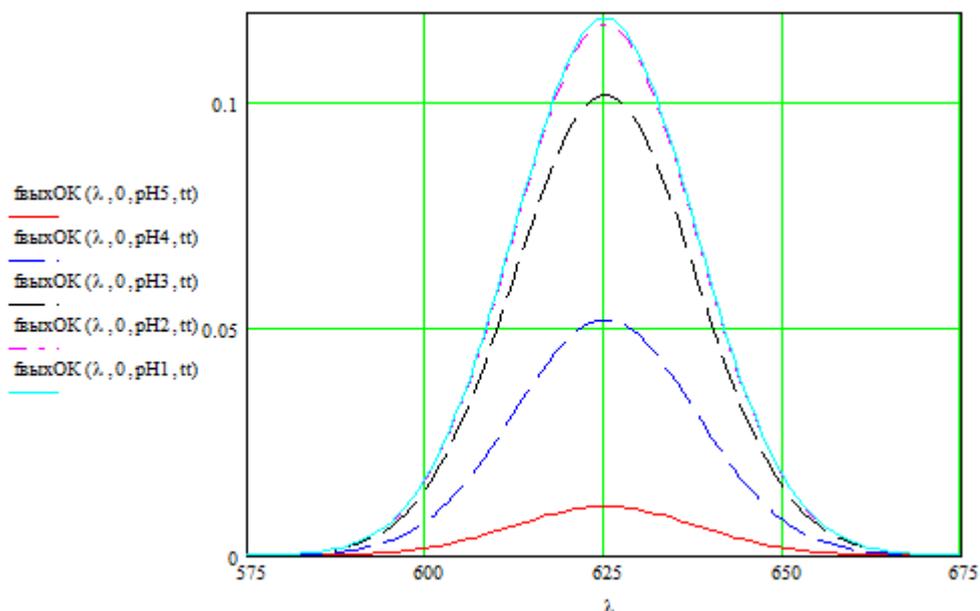


Рисунок 3 – Спектр поглощения на выходе ОК с учетом вносимых возмущений уровнем pH, при минимальной концентрации

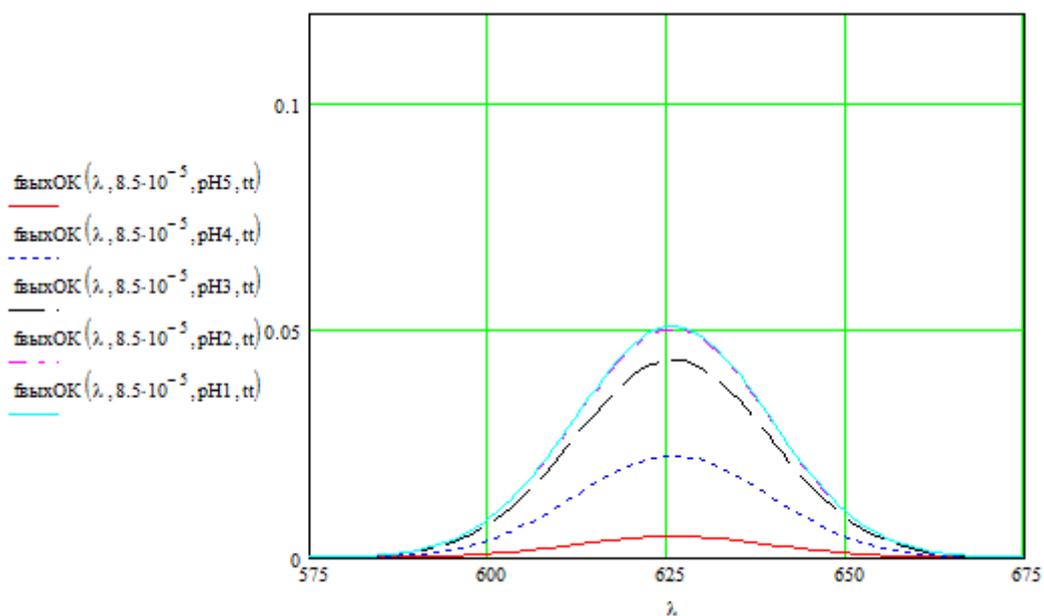


Рисунок 4 – Спектр поглощения на выходе ОК с учетом вносимых возмущений уровнем pH, при максимальной концентрации

Таким образом в результате выполненного учета влияния возмущений, вносимых уровнем pH произведем автоматизацию измерения концентрации кобальта в сточных водах, а также сокращения необходимого времени измерения.

Перечень ссылок

1. Булатов, М. И. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа / М. И. Булатов, И. П. Калинин. – 5-е изд., перераб. – Ленинград : Химия, 1986. – 25 с.