

**АНАЛИЗ УСЛОВИЙ РАБОТЫ
ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ СРЕДСТВ ПРИ
ОПРЕДЕЛЕНИИ СОСТАВА ПРИРОДНОЙ ВОДЫ И
ЕЁ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ**

Никитин А.В. Никитин А.А.

МГИ НАН Украины, СевГТУ

Необходимость получения достоверной информации о экологическом состоянии природной среды ставит в ряд первоочередных задач разработку измерительных средств для комплексных измерений физических и химических параметров природных вод, в частности морской воды.

Одним из путей решения этой задачи является создание автоматизированных проточных измерительных комплексов для выполнения непрерывных измерений с судов или других носителей.

Развитию автоматизированного анализа в настоящее время способствуют множество факторов. При большом объеме аналитической информации важное значение приобретает экономичность ее получения. Ценность информации значительно возрастает, если ее удается быстро получить и обработать.

Природная вода является естественным электролитом и для ее анализа эффективны методы ионометрии и полярографии [1,2]. Эти методы пригодны и для контроля экологического состояния водной среды.

Состав растворенных солей и газов определяет основные свойства природных вод.

Важнейшей химической характеристикой природной воды как электролита является ее кислотно-основные свойства.

Кислотно-основные свойства природной воды определяют возможности применения аналитических методов ионометрии и полярографии - диапазон измеряемых концентраций веществ, точность измерения, мешающие влияния отдельных веществ сложность пробоподготовки.

Концентрация ионов водорода в исследуемом растворе (природной воде) определяет устойчивость комплекса растворенных веществ и сохраняемость проб воды при подаче к анализатору при изменении физических условий (температуры, давления).

В ряде случаев для обеспечения сохранности проб воды необходимо изменять pH раствора, чтобы перевести растворенные газы в стабильные формы растворенных веществ. Так поступают при ручном отборе проб. Для установления необходимого уровня pH к пробам добавляют соответствующий буферный раствор.

При автоматическом анализе в проточном комплексе измерительных средств также необходимо обеспечить сохранность состава природной воды, либо учитывать возможные изменения состава при подаче воды к анализатору.

Это первое условие обеспечения достоверности результатов измерений.

Другим условием выполнения достоверных измерений является обоснованный выбор и оптимизация

работы ионометрических и полярографических средств для определения концентрации растворенных веществ.

При проектировании должны быть разработаны аналитические методы, обеспечивающие автоматические измерения, выбраны методы перевода растворенных веществ в формы удобные для измерений и устранения мешающих компонент.

При автоматизации измерений важное значение имеют также динамические характеристики измерительных средств, их долговременная стабильность, возможность регенерации электрода, наличие встроенных проверочных средств и контрольно поверочной аппаратуры.

Для разработки требований к измерительным средствам необходимо проведение предварительного приближенного химического анализа поведения растворенных веществ природной воды при различных условиях, приближенное определение возможных концентраций веществ и их диапазонов на основании априорных данных. Это позволяет провести оценку влияния мешающих факторов, определить диапазоны концентраций мешающих веществ, ионов, а также физических факторов - температуры и давления.

Свойства природной воды как электролита определяются по степени диссоциации кислот и солей, которые растворены. Соли сильных кислот полностью диссоциируют и их раствор остается нейтральным pH=7. Степень диссоциации слабых кислот и их солей определяется константами диссоциации и равновесием составляющих ионов. Это равновесие зависит от концентрации ионов водорода.

Для примера рассмотрим условия работы измерительных средств в морской воде.

В морской воде соль NaCl сильной кислоты полностью диссоциирована и образует нейтральный раствор (pH=7), а существенное влияние на щелочность оказывает карбонатная система - ионы карбонатов, бикарбонатов и боратов (ионы слабых кислот). Наличие этих ионов связано с растворением в воде углекислого газа из атмосферы или растворением твердого карбоната кальция из донных осадков. Постоянное соотношение между карбонатными и бикарбонатными ионами обуславливает буферное свойство морской воды и обеспечивает малые изменения pH морской воды в пределах $7,7 < \text{pH} < 8,2$.

Это свойство морской воды с одной стороны стабилизирует условия работы измерительных средств в указанном диапазоне pH, а с другой стороны не позволяет применить ионоселективные электроды, работающие вне указанного диапазона.

При измерении концентрации растворенного сероводорода в природной воде мы имеем дело с различными состояниями слабой двух-

основной кислоты H_2S в зависимости величины рН среды.

Равновесие концентраций ионов и молекулярной формы кислоты определяется уравнением [3]

$$C_{общ} = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S] \quad (1)$$

или с учетом констант диссоциации K_1 , K_2

$$C_{общ} = [S^{2-}] \left(1 + \frac{[H^+]}{K_1} + \frac{[H^+]^2}{K_1 \cdot K_2} \right) \quad (2)$$

где $C_{общ}$ - общая концентрация;

$[H_2S]$ - концентрация кислоты;

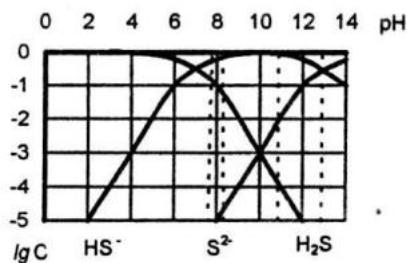
$[HS^-]$ - концентрация ионов первой ступени диссоциации;

$[S^{2-}]$ - концентрация ионов второй ступени диссоциации;

$[H^+]$ - концентрация ионов водорода

$$K_1 = 8,9 \cdot 10^{-8} \quad K_2 = 1,3 \cdot 10^{-13}$$

На рисунке приведены результаты двухступенчатой диссоциации слабой кислоты H_2S в зависимости от рН среды. Видно, что при $pH < 5$ слабая кислота практически не диссоциирует, концентрации ионов $HS^- < 0,01$, а ионов S^{2-} равна 10^{-10} . Выравниваются концентрации H_2S и HS^- при $pH=7$. Концентрация S^{2-} все еще мала (10^{-6}). И только при $pH=13$ концентрации HS^- и S^{2-} выравниваются и становятся равными 0,5, а концентрация H_2S становится равной $5 \cdot 10^{-7}$. Для измерений концентрации сульфидов ионоселективным электродом с мембраной из сульфида серебра, специфичного к ионам S^{2-} , рекомендуемый диапазон рН составляет 11-12 и для получения достоверных результатов измерений необходимо регулировать рН среды до указанной величины. Границы рН морской воды также нанесены на рисунок (область $7,7 < pH < 8,2$).



Зависимость концентрации ионов и молекул от рН водного раствора H_2S

Концентрация ионов водорода оказывает существенное влияние на осаждение солей сильных и слабых кислот и осаждение гидроокисей металлов.

Это может быть использовано для устранения мешающих ионов при регулировании рН и определения предельных концентраций металлов, которые образуются малорастворимые гидроокиси. При заданных рН предельно возможные концентрации металлов определяют верхний предел диапазона измерений

концентраций металлов. Нижний предел измеряемой концентрации определяется специфичностью применяемого ионоселективного электрода или чувствительностью используемого аналитического метода.

Регулируя рН можно ослабить влияние мешающих ионов. Например, концентрация ионов натрия измеряется стеклянным электродом, чувствительным также к ионам водорода. Установливая минимальную концентрацию ионов водорода можно точнее измерять концентрацию ионов натрия.

Аналогичны условия использования фотоэлектрического ионоселективного электрода. Чтобы исключить (уменьшить) влияние соединения HF измерение концентрации фтора проводят при нейтральном значении $pH=7$.

Для создания оптимальных условий работы электрохимических измерительных средств необходимо или выбирать измерительные средства, работающие при рН природной воды, или регулировать рН для проведения измерений.

Например для морской воды при большом количестве растворенного $NaCl$ возможно изменение рН у анода и катода электрическим током. При этом на катоде будет выделяться водород и подщелачиваться католит. На аноде будет выделяться Cl^- и подкисляться анолит. При этом анодное и катодное пространство должны быть разделены мемброй. Следует учитывать, что при прохождении электрического тока через раствор изменяется ионный состав раствора.

Работа измерительных средств в проточном комплексе, установленном на борту судна или в помещении платформы сравнительно мало отличается от работы приборов в лабораторных условиях. Это позволяет снижать требования к исполнению измерительных средств и применять лабораторные или лабораторно-промышленные датчики и преобразователи.

Первичные преобразователи могут быть подключены непосредственно к ЭВМ для приема и обработки информации. ЭВМ может управлять режимами работы измерителей и всего комплекса, представлять информацию в удобном для пользователя виде, документировать и передавать информацию по линии связи.

Л и т е р а т у р а

- Справочник по физико-химическим методам исследования объектов окружающей среды. Г.И.Аранович, Ю.Н.Коршунов, Ю.С.Лялинков.-Л.: Судостроение, 1979.-648 с.
- Боцд А.М. Полярографические методы в аналитической химии.-М.:Химия, 1988.-240с.
- Алексеев В.Н. Количественный анализ.-М.:Химия, 1972.-504 с.