

# Выбор ионоселективных электродов для идентификации классов природных вод

А.В. Никитин\*, А.А. Никитин\*\*

\*Морской гидрофизический институт  
Национальной академии наук Украины

\*\*Севастопольский государственный  
технический университет

## 1. Физико-химические свойства природной воды

Физико-химические свойства природной воды определяются преобладающими ионами растворенных веществ и особенностями растворителя. Преобладающие анионы природной воды  $HCO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$  и катионы  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ . Другие ионы вещества содержатся в значительно меньших количествах [1, 2].

Основной ионный состав определяет класс природной воды. Состав основных анионов воды можно представить на триангулярной диаграмме рис. 1. Масштаб диаграммы определяется солесодержанием M/l. Диаграмма характеризует природную воду по содержанию анионов. Точка на диаграмме характеризует класс исследуемой воды.



Рис. 1. Триангулярная диаграмма воды

Поверхностные и подземные воды, а также орнестенная вода устьев рек содержит больше гидрокарбонатов  $Ca(HCO_3)_2$ ,  $Mg(HCO_3)_2$  и сульфатов  $CaSO_4$ ,  $MgSO_4$ , которые определяют так называемую жесткость воды. Гидрокарбонаты  $Ca(HCO_3)_2$  и  $Mg(HCO_3)_2$  обуславливают устранимую жесткость (уст-

раняется при кипячении, осаждаются в виде накипи  $CaCO_3$  и  $MgCO_3$ ). Сульфаты частично также соосаждаются при кипячении, но в основном остаются в растворе (неустранимая жесткость).

Соли, определяющие постоянную жесткость воды, состоят из сернокислого кальция  $CaSO_4$ , сернокислого магния  $MgSO_4$ , хлористого магния  $MgCl_2$ . Общая жесткость есть сумма временной и постоянной жесткости. Вода считается мягкой, если она содержит до 3 мг - экв соли в 1 л, средне жесткой, если содержит 3 - 6 мг экв/л и жесткой, если содержит более 6 мг экв/л.

Содержание солей определяет свойства природной воды, как фонового электролита при определении малых концентраций природных составляющих и загрязняющих примесей, содержащихся в воде.

В результате гидролиза солей, растворенных в природной воде, устанавливается баланс ионов растворенных солей и кислотно-основное равновесие раствора, которое характеризуется концентрацией ионов водорода.

Концентрация ионов водорода (величина pH) показывает степень гидролиза солей (степень диссоциации солей для водного раствора). Соли сильной кислоты и сильного основания диссоциируют полностью и раствор остается нейтральным. Например  $NaCl$  морской воды полностью диссоциирует и раствор остается нейтральным. Соли сильной кислоты и слабого основания повышают кислотность раствора (уменьшают pH), соли слабой кислоты и сильного основания повышают pH при гидролизе.

В случае гидролиза солей слабой кислоты и слабого основания в результате реакции с водой образуются кислотно-основные пары с константами диссоциации  $K_1$  и  $K_2$ , которые определяют концентрацию ионов водорода (гидроксония) в растворе

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_1 \cdot K_2}.$$

В этом случае pH зависит только от значений констант, а не от начальной концентрации соли. Если произведение

констант больше  $10^{-14}$  то раствор будет кислым, в противоположном случае щелочным.

Удельная электрическая проводимость природной воды также определяется составом и концентрацией растворенных солей, а также специфическими свойствами растворителя - воды. Эта характеристика определяет скорость движения ионов в растворе при наложении электрического поля. Абсолютные скорости ионов невелики, так как в водной среде гидратированные ионы испытывают при передвижении большое сопротивление. Несколько выше, примерно в 3 - 5 раз скорость движения ионов гидроксония и гидроксил-ионов. Такая подвижность этих ионов объясняется малой продолжительностью жизни  $10^{-11}$  с и способом передвижения по цепочке от одного гидратированного иона к другому.

Теоретическая удельная электрическая проводимость совершенно чистой воды, рассчитанная на основе ионного произведения воды и подвижности водородных и гидроксильных ионов при 291 К равна  $3,8 \cdot 10^{-10}$  См/м. Для сравнения укажем, что удельная электрическая проводимость дистиллированной воды, полученной при перегонке в вакууме, равна  $4,41 \cdot 10^{-10}$  См/м, а обычно в лаборатории используют дистиллированную воду с  $\alpha = 1 \cdot 10^{-8}$  См/м.

Общее количественное содержание солей может быть вычислено по удельной электрической проводимости

$$C = \alpha \cdot k,$$

где  $k$  - коэффициент, зависящий от состава солей.

Если средний состав солей известен, то небольшое изменение состава и примесей несущественно изменяет коэффициент  $k$ , т.к. подвижности катионов и анионов мало различаются, например для вод Мирового океана с относительно стабильным составом солей, солесодержание определяется с высокой точностью при использовании уравнения состояния морской воды.

Окислительно-восстановительный потенциал характеризует баланс окисли-

тельных и восстановительных свойств исследуемой воды.

В общем виде окислительно-восстановительный потенциал

$$\epsilon_h = \epsilon_h^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[Ox]}{[Red]},$$

где  $[Ox]$  и  $[Red]$  - концентрации окисленных и восстановленных форм соответственно. Этот потенциал определяет характер окислительно-восстановительных реакций, протекающих в воде при наличии примесей. Окисление или восстановление органических и неорганических соединений происходит с непосредственным или косвенным участием водородных ионов.

В зависимости от окислительного или восстановительного характера среды реакции протекают по разному. Например, при разложении органических соединений в условиях высоких значений окислительно-восстановительного потенциала сера переходит преимущественно в сульфаты, а при низких значениях, т.е. в анаэробных условиях - образуются сульфиды.

На кислотно-основные свойства воды непосредственно влияют растворенные газы. Растворимость газа при постоянной температуре пропорциональна его давлению

$$C_p = k_p \cdot p$$

где  $C_p$  - концентрация газа в жидкости,  $k_p$  - коэффициент пропорциональности (константа Генри),  $p$  - давление газа над раствором.

При растворении смеси газов растворимость каждого из них пропорциональна его парциальному давлению. Растворение газов обычно сопровождается выделением теплоты, т.к. происходит сольватация молекул газа. Поэтому, согласно принципу Ле Шателье, повышение температуры понижает растворимость газов.

Если газ реагирует с водой, то может наблюдаться аномально высокая растворимость. Например, в случае растворения диоксида углерода с образованием слабой угольной кислоты, процесса по-

всеместно наблюдаемого и определяющего буферные свойства природной воды. Аналогичные процессы происходят при растворении твердого карбоната кальция подстилающих пород.

Растворимость газов уменьшается при увеличении концентрации солей. На рис. 2, заимствованного из [3], приведены зависимости растворимости кислорода в растворах солей различной концентрации.

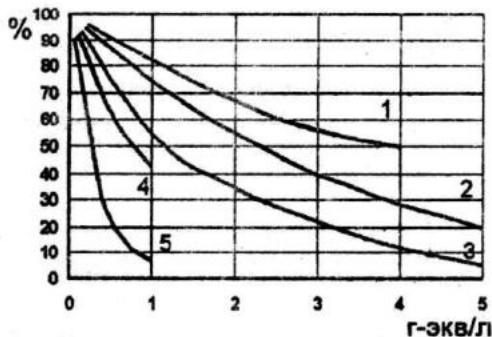


Рис. 2. Растворимость кислорода в зависимости от концентрации растворенных солей.

1 -  $KNO_3$ , 2 -  $NaCl$ , 3 -  $MgCl_2$ ,  
4 -  $Na_2SO_4$ , 5 -  $NH_4Cl$

## 2. Измерение физико-химических параметров природной воды

Сравнительный анализ методов исследований солевого состава природных вод по трудоемкости, точности измерений и быстродействию показывает, что методы потенциометрии с применением ионоселективных электродов обладают рядом преимуществ, к ним относятся:

- простота средств измерения - потенциалообразующие электроды и измерители этих потенциалов с высоким внутренним сопротивлением;
- высокая ионоспецифичность электродов (мембранны), позволяющая анализировать состав сложных растворов;
- удовлетворительная точность измерений 1 - 10%;
- быстрое установление равновесных потенциалов;
- достаточный уровень лабораторных и промышленных разработок электродов, позволяющий их использовать их в новых разработках измерительных средств;

- возможность автоматизации измерений.

Эти преимущества удается реализовать для выполнения задачи идентификации природной воды при правильном выборе комплектующих электродов (мембранны) с учетом характеристик электродов и условий их применения.

Определение содержания основных ионов природной воды может быть выполнено ионоселективными электродами, т.к. концентрация солей, определяющих тип природной воды, сравнительно высока (процентные концентрации), а мешающие ионы находятся в значительно меньших количествах (следовые концентрации).

С учетом характеристик и условий эксплуатации проведен анализ выпускаемых электродов. Проанализированы рекомендации и методики фирм "Orion" США [4], "Radiometer" Дания [5], "Вольта" Россия [6], "Эконикс" Россия [7], "Siemens" Германия [8], а также учтена номенклатура электродов, выпускаемых Гомельским заводом измерительных приборов [9].

Для определения хлоридов целесообразно использовать твердотельные кристаллические электроды. Все фирмы выпускают такие электроды. Электроды работают в широком диапазоне  $pH=1...11$  и температур  $0...50^{\circ}C$ . Определению не мешают следовые концентрации других ионов. Поэтому целесообразно выбрать лабораторно-промышленный вариант электрода ЭМ-СI-01, освоенный в массовом производстве, относительно дешевый, выпускаемый Гомельским заводом измерительных приборов.

Электродов для определения сульфат ионов нет в каталогах перечисленных фирм. Анализ литературных данных показал, что мембранны электродов для измерений сульфат-ионов имеют короткий срок службы. Этим вопросом занимались в Санкт-Петербургском технологическом институте, разработан лабораторный вариант сульфат-свинцового электрода и проведены исследования [10]. Долговременная стабильность электрода меньше, чем у других промышленно выпускаемых электродов из-за сравнительно высокой

растворимости сульфата свинца равной  $1,4 \cdot 10^{-4}$  М/л по сравнению с другими малорастворимыми соединениями, применяемыми в качестве мембран ионоселективных электродов. Этот недостаток электрода может быть скомпенсирован более частой его заменой или применением насыщающих колонок, заполненных  $PbSO_4$ . Технология изготовления колонок приводится в указанной статье. В этом случае при непрерывном расходе раствора 5 мл/мин срок службы электродов составлял 10 суток.

Некоторую сложность представляют правильное измерение анионов двухосновной слабой кислоты  $H_2CO_3$ , которая образуется при растворении и взаимодействии с водой атмосферного углекислого газа и растворении в воде  $CaCO_3$ , содержащегося в подстилающих породах. При низких значениях  $pH < 6$  углекислый газ находится в воде в растворенном виде. При  $pH 6\dots 8$  образуется кислота, которая диссоциирует по первой ступени с образованием анионов  $HCO_3^-$ , при  $pH > 8$  кислота диссоциирует по второй ступени и возрастает концентрация анионов  $CO_3^{2-}$ , при  $pH > 10$  концентрация этих анионов максимальна.

Измерение концентрации карбонат ионов в диапазоне  $3 \cdot 10^{-2} - 10^{-5}$  М/л можно выполнить ионоселективным электродом, выпускаемым промышленностью. Для измерений подходит ионоселективный поливинилхлоридный мембранный электрод фирмы "Вольта" (Россия), работающий в диапазоне температур 0-40 °C. Диапазон  $pH=6\dots 9$ . При измерении в растворе должны отсутствовать поверхностно активные вещества.

При определении общего содержания карбоната, возможно, также все формы карбонатов перевести в растворенный углекислый газ. Для этого раствор подкисляют до  $pH=4,8\dots 5,2$  и используется газо-чувствительный электрод с мембраной из силоксанового каучука, пропускающего  $CO_2$ . Содержание  $CO_2$  определяют по величине  $pH$  внутреннего раствора электрода, т.к. прошедший через мем-

брану углекислый газ растворяется и образуется угольная кислота.

Измерение концентрации катионов  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  не представляет трудностей и выполняется также ионоселективными электродами. Для измерений концентраций  $Na^+$  используется электродно-активный материал - натриевое стекло. Измерения проводят при  $pH > 7$ , т.к. протоны мешают определению. Натриевые стеклянные электроды применяют для непосредственных измерений в морской и пресной воде, они выпускаются Гомельским заводом измерительных приборов. ЭСЛ-51-06 - лабораторный вариант электрода, ЭСП-05-06 - промышленный вариант.

Катионы  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  определяются совместно ПВХ мембранным электродом фирмы "Вольта" модель 40-05. Предел обнаружения у этого электрода 0,01 мг·экв/л в диапазоне температур 0 ... 40 °C при  $pH=5\dots 10$ . Определению мешают только катионные поверхностно-активные вещества. Они должны быть исключены.

ПВХ - мембранный электрод фирмы "Вольта" модель 40-04 подходит для измерений концентрации ионов  $Ca^{2+}$ . Условия работы электрода такие же, как и у модели 40-05.

Измерения концентрации ионов водорода ( $pH$ ) выполняются с помощью стеклянных электродов. Множество разновидностей электродов выпускается для различных прикладных задач, они различаются конструктивным исполнением. Для массовых измерений в потоке целесообразно выбрать лабораторно-промышленные электроды, серийно выпускаемые Гомельским заводом. ЭСЛ-41Г-04 - лабораторный вариант и ЭС-71-11 - лабораторно-промышленный вариант исполнения электрода для измерения  $pH$ . Эти электроды имеют относительно низкое выходное сопротивление, примерно 50 МОм, что существенно при разработке измерителя потенциала электрода и в дальнейшей эксплуатации измерительного средства.

Выбор электрода для измерения окислительно-восстановительного потенциала и электрода сравнения не представляет трудностей. Необходимо использовать серийные относительно дешевые, надежные разработки Гомельского завода измерительных приборов. ПВ-1 - платиновый редокс-электрод и ЭВЛ-1.М4 - хлорсеребряный электрод сравнения.

Измерения растворенных газов выполняются газо-чувствительными электродами с газо-селективными мембранами, отделяющими контролируемую среду и внутренний раствор электрода. Соответствующими электрохимическими реакциями во внутреннем растворе обеспечивается преобразование количества газа, диффундирующего через мембрану, в потенциал или ток. Наиболее полно газо-чувствительные электроды представлены фирмой "Orion" США.

Все выбранные ионоселективные электроды приведены в таблице, где указаны диапазоны измерений, пределы обнаружения ионов и условия эксплуатации электродов.

Измерение удельной электрической проводимости и температуры исследуемой воды проще выполнять контактным способом и использовать измерительные усилители, аналогичные применяемым в ионометрии. Фирма "Radiometer" предлагает наибольшее количество разновидностей ячеек для непосредственных и проточных измерений удельной электрической проводимости с терmostатированием и с встроенными термисторами. Контактный измеритель CDC304T модель 945-405 удельной электрической проводимости с платиновыми электродами и встроенным термистором отвечает требованиям для измерений в потоке. Диаметр ячейки 19 мм, длина 60 мм, диапазон измерения температуры 0...100 °C.

Данные измерений концентрации основных рассмотренных ионов позволяют идентифицировать природную воду по составу и результат представить на треугольной диаграмме, вычислить жест-

кость воды, если это карбонатный или сульфатный класс воды и соленость, если это морская вода.

Результаты макроанализа состава воды позволяют идентифицировать ее как электролит и использовать эти результаты в дальнейшем для применения методов анализа следовых количеств природных и загрязняющих веществ.

## Литература

1. Справочник по физико-химическим методам исследования объектов окружающей среды. Аранович Г.И., Коршунов Ю.Н., Ляликов Ю.С., - Л.: Судостроение, 1979.- 648 с.
2. Методы анализа природных и сточных вод. Ответственный редактор, профессор М.М. Сенявин. М.-: Наука, 1977.- 258 с.
3. Сонгина О.А. Амперометрическое титрование., - М.: Химия , 1967.-388 с.
4. Справочное руководство по применению ионо-селективных электродов: фирмы "Orion": Пер. с англ. М.:Мир, 1986.- 231 с.
5. Guide to Reliable pH, Ion and Conductivity Measurements. Radiometer. Copenhagen, 1996.
6. Аналитическая система контроля. Проспекты оборудования НТФ "Вольта", ГосНИИ Химаналит. Россия, г. Санкт-Петербург, 1998.
7. Каталог приборов и оборудования НПП "Эконикс", НИИСтандарт, Москва, Россия, 1998.
8. Siemens. Meßeinrichtungen für pH-Wert und Redoxpotential. Technische Beschreibung. 1996.
9. Номенклатурный перечень приборов. Гомельский завод измерительных приборов, Беларусь, Гомель, 1998.
10. Шартуков О.Ф., Бардин В.В. Потенциометрическое определение малых количеств сульфат-ионов и ионов свинца. ЖАХ. Том XXVI, вып. 10, 1971 с. 1967-1972.

Таблица

## Ионоселективные электроды

Электрод	Модель	Фирма Изготовитель	Тип мембранны	Диапазон определяемых концентраций	Условия проведения измерений,	
					<i>t</i> (°C)	pH
Хлоридный (Cl <sup>-</sup> )	ЭМ-СЛ-01 Пром.-лаб.	Гомельский ЗИП	Кристаллический	3 · 10 <sup>-5</sup> – 1 М/л	1,0 мг/л	5 - 50
Сульфат - сцинцовый (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	Лаборатор.	Санкт-Петербургский ин-т	Кристаллический	10 <sup>-4</sup> – 10 <sup>-1</sup> М/л	0,5 мг/л	0 - 40
Карбонатный (CO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	40-08 Лаборатор.	“Вольта” Россия	ПВХ-мембранный	10 <sup>-5</sup> – 3 · 10 <sup>-2</sup> М/л	0,6 мг/л	0 - 40
Натрий (Na <sup>+</sup> )	10-10 Лаборатор.	“Вольта” Россия	Стеклянный	10 <sup>-6</sup> – 3 М/л	0,02 мг/л	0 - 60
Кальций и магний (Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> )	40-05 Лаборатор.	“Вольта” Россия	ПВХ-мембранный	10 <sup>-5</sup> – 1 М/л	0,01 мг-экв/л	0 - 40
Кальций (Ca <sup>2+</sup> )	40-04 Лаборатор.	“Вольта” Россия	ПВХ-мембранный	2 · 10 <sup>-5</sup> – 10 <sup>-1</sup> М/л	0,04 мг/л	0 - 40
Водород (pH)	ЭСЛ-41Г-04 Лаборатор	Гомельский ЗИП	Стекло № 20	0 – 12,6	0,01	0 - 40
Водород (pH)	ЭС-71-14 Пром.-лаб.	Гомельский ЗИП	Стекло № 20	0 – 12	0,01	0 - 40
Редокс электрод	ЭПВ - 1 Пром.-лаб.	Гомельский ЗИП	Платиновая прово- лока	0 - 100 мВ	-	0 - 150
Вспомогательный электрод	ЭВЛ-1М3.1 Лаборатор.	Гомельский ЗИП	Хлорид серебрен- ный	-	-	0 - 40
Кислородный элек- трод (O <sub>2</sub> )	Модель 97-08 Лаборатор.	Orion, США	Мембрана – цело- фан	0 - 14 мг/л	0,5 мг/л	0 - 45
Диоксид углерода (CO <sub>2</sub> )	Модель 95-02 Лаборатор.	Orion, США	Мембрана – спло- шной каучук	4,4 - 440 мг/л	1,0 мг/л	0 - 50
					< 5,2	