

УДК 628.1.033

Є. В. Походило, д-р техн. наук, проф.;

Н. В. Мартинович, асп.

ДОСЛІДЖЕННЯ ТВЕРДОСТІ ПИТНОЇ ВОДИ ЗА ПАРАМЕТРАМИ АДМІТАНСУ

Запропоновано вимірювати твердість питної води за параметрами комплексної провідності (адмітансу) двополюсника, яким вона подається в електричному колі змінного струму. Досліджено залежності активної та реактивної складових адмітансу від концентрації окремих компонентів у воді, зокрема іонів Ca^{2+} , Mg^{2+} і Fe^{2+} .

Вступ

Споживання питної води фізіологічно неадекватного сольового складу негативно впливає на здоров'я населення, особливо дитячого. Твердість води є одним із показників фізіологічної повноцінності мінерального складу. Вона впливає на органолептичні показники — смакові якості. Твердість води, що не відповідає встановленим та передбачуваним нормам, зумовлює несприятливий вплив на санітарно-побутові умови життя населення.

Для оцінки цього показника якості, як правило, використовують хімічні методи. Проте вони не забезпечують безперервний та автоматизований контроль якості води, що надходить до споживачів централізованими системами водопостачання. Тому актуальним є розвиток інструментальних методів дослідження. Основним апробованим методом на сьогоднішній день, що має промислову реалізацію, є кондуктометричний метод, який ґрунтується на використанні електрохімічних процесів, що протікають в електролітичній комірці [1]. Суть цього методу полягає в залежності електричних параметрів системи від концентрації розчинених у воді солей, електрохімічних реакцій на межі розподілу фаз [2]. Вимірювана провідність кондуктометричної комірки з об'єктом контролю є пропорційною сольовому складу води. Імітансний метод контролю передбачає вимірювання активної та реактивної складових адмітансу аналогічної комірки [3].

Експериментальне дослідження твердості води

Як відомо, твердість води визначається кількістю розчинених у ній солей кальцію та магнію, переважно карбонатної, сульфатної, хлорводневої, фосфорної та азотної кислот. Хоча усі двовалентні катіони в тій чи іншій мірі впливають на твердість. Вони взаємодіють з аніонами, утворюючи сполуки (солі твердості), що здатні випадати в осад. Одновалентні катіони, наприклад Na^+ , такої здатності не мають. На практиці іони стронцію, феруму та марганцю мають на твердість настільки малий вплив, що ними, як правило, нехтують. Тобто основними компонентами, що суттєво впливають на твердість води, є катіони кальцію та магнію. Окрім цього, вміст Fe^{2+} у воді хоч і не визначає твердості, однак її посилює.

Для проведення експерименту створювалися розчини солей CaCl_2 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ та $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ та визначалися концентрації іонів Ca^{2+} , Mg^{2+} і Fe^{2+} у цих розчинах. Виконано дослідження зміни реактивної та активної складових адмітансу комірки з водою в залежності від концентрації у ній солей твердості.

Вимірювання складових адмітансу кондуктометричної двоелектродної комірки здійснювалися вимірювачем імітансу в діапазоні частот 100 Гц ... 100 кГц. Температура досліджуваного розчину — $22 \pm 0,2$ °С. Дослідження проводилося для різних концентрацій солей.

Нижче наведено отримані залежності складових адмітансу від частоти для різних рівнів концентрацій катіонів феруму (II), кальцію (II) і магнію (II), відповідно рис. 1—3.

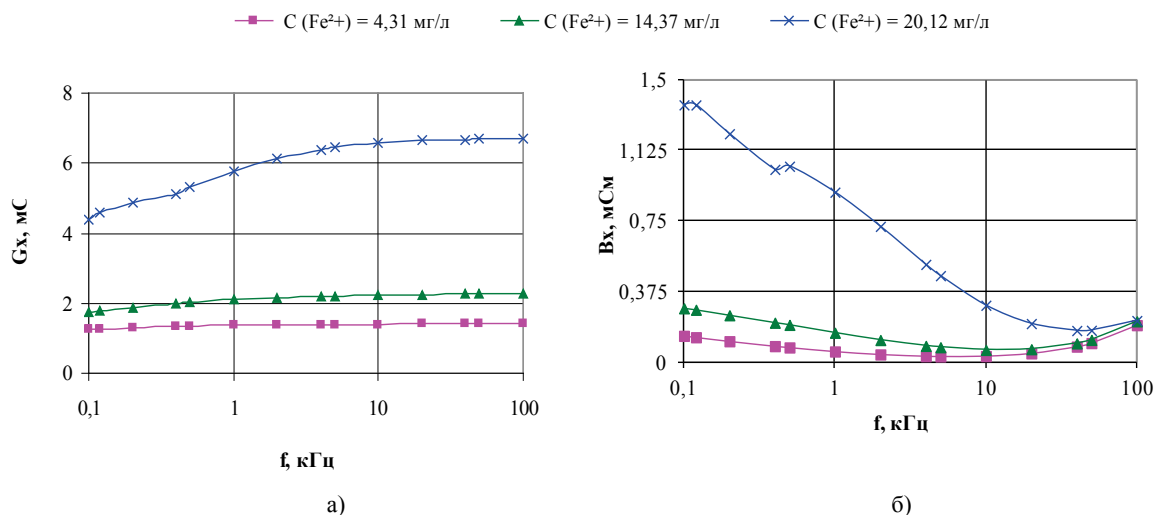


Рис. 1. Залежність активної (а) та реактивної (б) складових адмітансу від частоти для концентрації катіонів феруму (II) 4,31...20,12 мг/л

Зауважимо, що експеримент проводився для концентрації іонів феруму не припустимої для питної води взагалі. Навіть присутність у воді катіонів Fe^{2+} у дуже високих концентраціях мало як впливають на складові комплексної провідності. Якщо проводити такий експеримент для реальних зразків питної води, то вплив іонів Fe^{2+} можна виключити, тим більше, що концентрація у природній воді значно менша, ніж у нашому випадку.

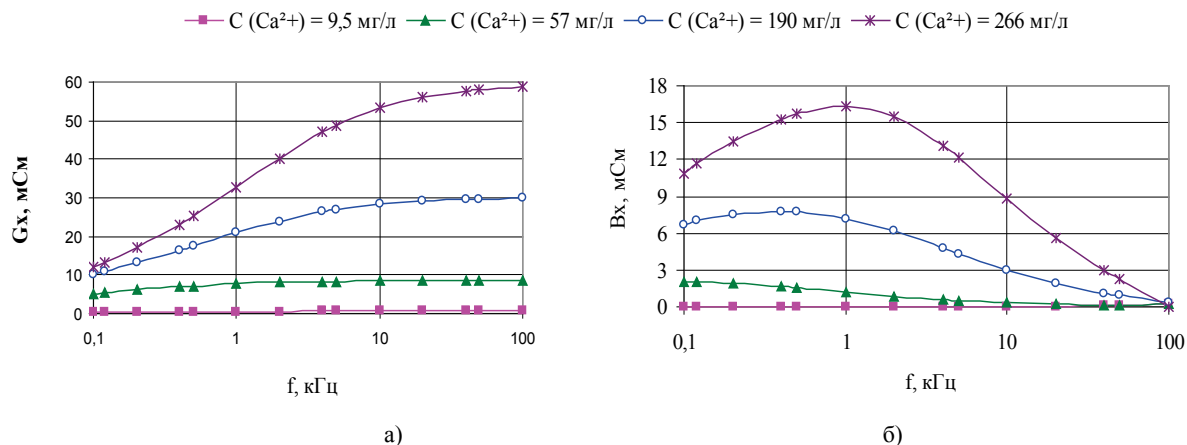


Рис. 2. Залежність активної (а) та реактивної (б) складових адмітансу від частоти для концентрації катіонів кальцію (II) 9,5...266,0 мг/л

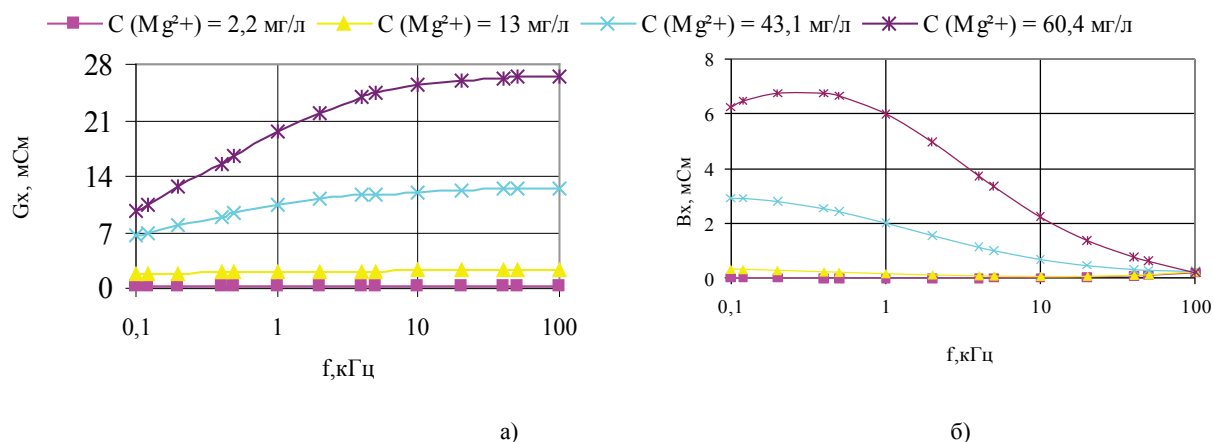


Рис. 3. Залежність активної (а) та реактивної (б) складових адмітансу від частоти для концентрації катіонів магнію (II) 2,2...60,4 мг/л

Концентрації катіонів Ca^{2+} та Mg^{2+} у створюваних модельних системах відповідають концент-

раціям природних вод. Як і слід було очікувати, провідність зростає зі зростанням концентрації розчину. Зі збільшенням частоти чутливість приладу до розчинених у воді компонентів зменшується, тому значення провідності прямують до нуля і графіки залежностей реактивної складової адмітансу від частоти (рис. 3б) набувають такого вигляду. Таку реакцію можна пояснити, вважаючи, що спочатку під дією електричного поля відбувається електролітична дисоціація і з часом швидкість руху іонів зменшується.

На основі результатів (див. рис. 1—3) проведених досліджень, побудовано графічні залежності складових адмітансу від концентрації Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , відповідно рис. 4—6.

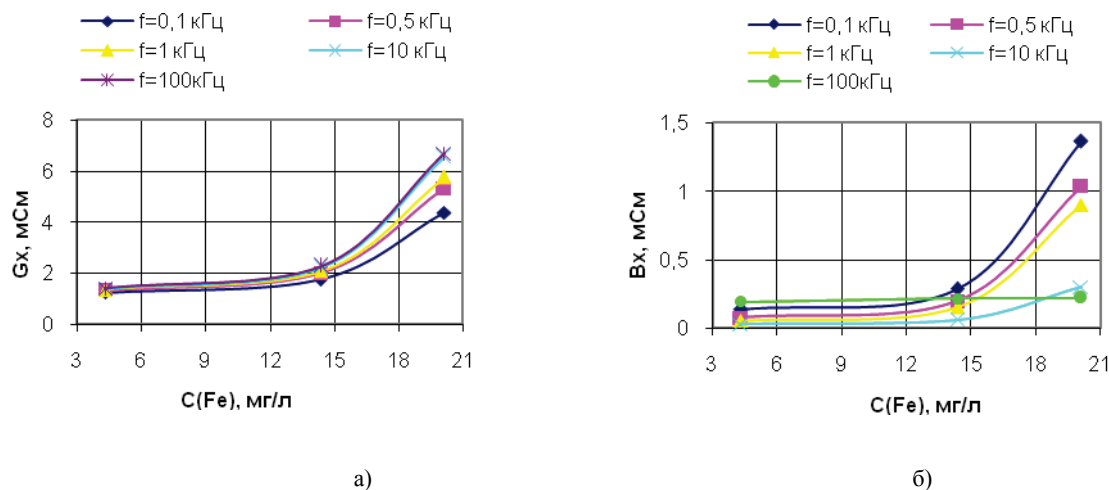


Рис. 4. Залежність активної (а) та реактивної (б) складових адмітансу від концентрації катіонів феруму (II) 4,31...20,12 мг/л

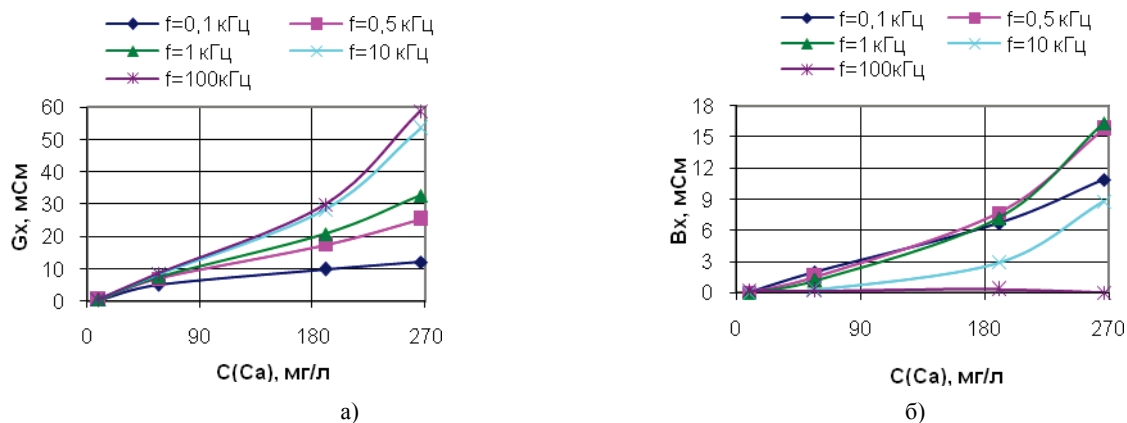


Рис. 5. Залежність активної (а) та реактивної (б) складових адмітансу від концентрації катіонів кальцію (II) 9,5...266,0 мг/л

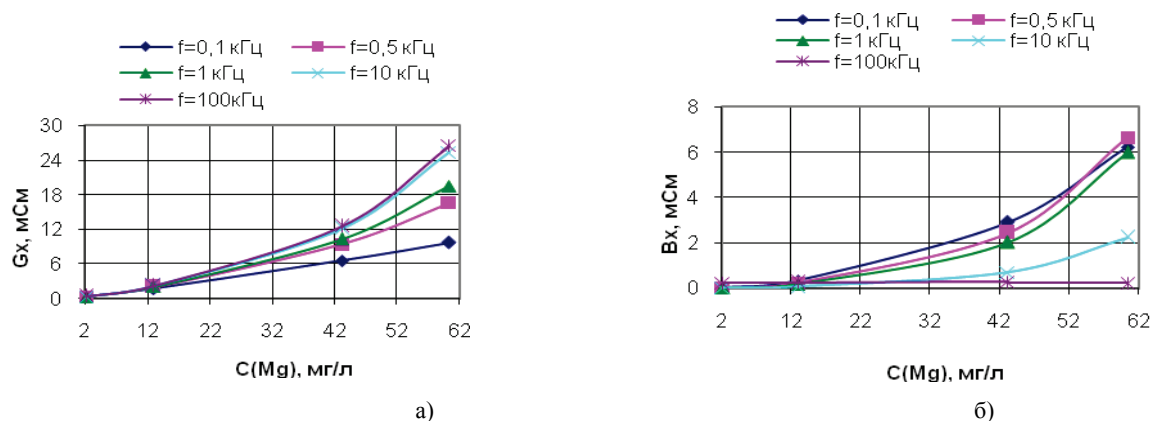


Рис. 6. Залежність активної (а) та реактивної (б) складових адмітансу від концентрації магнію (II) 2,2...60,4 мг/л

Зрозуміло, що зі збільшенням концентрації іонів Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} провідність також зростає. В таблиці наведена типова градація твердості питної води згідно з [4].

Таблиця

Типи питної води за твердістю

Тип води	Твердість, ммоль-екв/л	Твердість		
		Ca^{2+} , мг/л	Mg^{2+} , мг/л	$CaCO_3$, мг/л
Дуже м'яка	0...1,5	0...30,06	0...18,24	0...75,00
М'яка	1,5...3,0	30,06...60,12	18,24...36,48	75,00...150,00
Помірно тверда	3,0...6,0	60,12...120,24	36,48...72,96	150,00...300,00
Тверда	6,0...9,0	120,24...180,36	72,96...109,34	300,00...450,00
Дуже тверда	9,0...12,0 >12,0	180,36...240,48 >240,48	109,34...145,92 >145,92	450,00...600,00 >600,00

За отриманими залежностями складових від концентрації для фіксованих частот (рис. 6) розраховані чутливості за формулами

$$S'_1 = \left(\frac{\Delta G}{\Delta C} \right)_{f_1}; S'_2 = \left(\frac{\Delta G}{\Delta C} \right)_{f_2}; \dots S'_n = \left(\frac{\Delta G}{\Delta C} \right)_{f_n}; \tag{1}$$

$$S''_1 = \left(\frac{\Delta B}{\Delta C} \right)_{f_1}; S''_2 = \left(\frac{\Delta B}{\Delta C} \right)_{f_2}; \dots S''_n = \left(\frac{\Delta B}{\Delta C} \right)_{f_n}, \tag{2}$$

де S'_1, S'_2, \dots, S'_n та $S''_1, S''_2, \dots, S''_n$ — чутливості за активною та реактивною складовими адмітансу на частотах тестового сигналу $f_1; f_2; \dots f_n$, відповідно; ΔG та ΔB — зміни активної та реактивної складових за відповідних змін концентрації ΔC іонів кальцію (II), магнію (II) або феруму (II).

Так, для м'якої води за Ca^{2+} чутливість в 3 рази менша, ніж м'якої води, визначеної вмістом Mg^{2+} . Аналогічно для дуже м'якої води із вмістом солей кальцію чутливість в 1,2 рази менша, ніж за наявності магнію. Так, діапазон чутливості в межах контрольованих точок частот за активної складової для іонів кальцію становить $0,1 \dots 0,17 \frac{\text{мкСм}}{\text{мг/л}}$ для дуже м'якої та $0,04 \dots 0,16 \frac{\text{мкСм}}{\text{мг/л}}$ для

м'якої води, відповідно, для іонів магнію — $0,13 \dots 0,17 \frac{\text{мкСм}}{\text{мг/л}}$ для дуже м'якої і

$0,16 \dots 0,34 \frac{\text{мкСм}}{\text{мг/л}}$ для м'якої води, відповідно. За частоти 0,1 кГц чутливість за реактивною скла-

довою для іонів феруму (II) (див. рис. 4б) — $0,08 \frac{\text{мкСм}}{\text{мг/л}}$, для катіонів кальцію (див. рис. 5б) —

$0,04 \frac{\text{мкСм}}{\text{мг/л}}$, для катіонів магнію (див. рис. 6б) — $0,12 \frac{\text{мкСм}}{\text{мг/л}}$.

Стосується це концентрації всіх солей. Причому залежність чутливості за реактивною складовою для Fe^{2+} зі зростанням частоти від 1 кГц до 100 кГц зменшується у 50 разів, для Ca^{2+} — у 57, а для Mg^{2+} — у 2300 разів. При цьому чутливість за активними складовими змінюються у такому ж частотному діапазоні лише у два рази.

Так, на частоті 0,1 кГц чутливість за реактивною складовою для Fe^{2+} (див. рис. 1б) —

$0,08 \frac{\text{мкСм}}{\text{мг/л}}$, для кальцію (див. рис. 2б) — $0,04 \frac{\text{мкСм}}{\text{мг/л}}$, для магнію (див. рис. 3б) —

$0,12 \frac{\text{мкСм}}{\text{мг/л}}$.

На частоті 100 Гц чутливість активної складової адмітансу для іонів кальцію рівна

$0,046 \frac{\text{мкСм}}{\text{мг/л}}$, а на частоті 100 кГц — $0,23 \frac{\text{мкСм}}{\text{мг/л}}$, що в 5 раз вище. Одночасно чутливість реак-

тивної складової навпаки зменшується зі збільшенням частоти. Так, на частоті 100 Гц чутливість для катіонів кальцію за реактивною складовою рівна $0,042 \frac{\text{мкСм}}{\text{мг/л}}$, а для частоти 100 кГц — в 57

раз нижча. Якщо порівняти чутливість активної та реактивної складових на частоті 10 кГц, з графіку помітно, що чутливість активної провідності за концентрацією іонів кальцію в 6 разів вища, ніж під час вимірювання реактивної складової.

Під час аналізу графіка залежності провідності від концентрації іонів магнію (див. рис. 6) на одній частоті, наприклад, 10 кГц, можна побачити, що чутливість активної провідності в 11 разів вища за чутливість реактивної складової адмітансу.

Провівши аналогічний аналіз залежності активної та реактивної складових адмітансу від концентрації іонів феруму (II), очевидно, що чутливість за активною складовою в 20 разів перевищує чутливість за реактивною. Слід відмітити, що для частоти 100 кГц чутливість за реактивною складовою стрімко падає.

Графічне подання чутливостей за активною та реактивною складовими від частоти наведено на рис. 7.

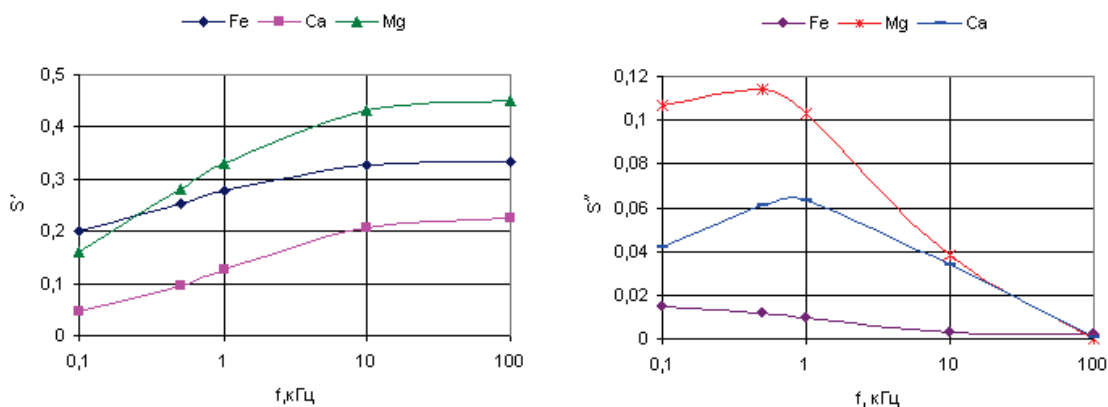


Рис. 7. Залежність чутливості за активною (S') та реактивною (S'') складовими адмітансу від частоти

Оцінювання похибок вимірювання

Похибка вимірювання містить методичну та інструментальну складові. Методична похибка зумовлена приелектродними поляризаційними ефектами, оскільки змінюється при цьому схема заміщення об'єкта дослідження. У такому разі вона містить додатково до вимірюваного імпедансу приелектродний імпеданс. З таким явищем можна успішно боротися шляхом збільшення частоти тестового сигналу [5]. Поляризація практично не впливає на результати дослідження на частоті ≥ 10 кГц. Забезпечити інваріантність результату до приелектронних імпедансів можна використанням чотириелектронної кондуктометричної комірки з відповідним її під'єднанням [1, 2]. У цьому разі методичну похибку можна не враховувати, оскільки використовується одна кондуктометрична комірка для всіх розчинів.

Інструментальна похибка містить похибку приготування досліджуваного розчину, вимірювання температури та похибку вимірювача складових адмітансу. Для приготування рідких електролітів бралися солі, що легко розчиняються у воді: CaCl_2 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ та $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Оскільки відбувається повне розчинення солей, то можна вважати, що це не впливає на інструментальну похибка. Для визначення концентрації іонів Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} у електроліті необхідно спочатку визначити концентрацію солі у цьому розчині. Солі зважувались на аналітичній вазі з абсолютною похибкою 0,01 с.м. (карати метричні). Відносна похибка вимірювання маси солі δ_1 визначається за формулою

$$\delta_1 = \pm \frac{\Delta}{X} 100 \%, \tag{3}$$

де Δ — абсолютна похибка; X — результат вимірювання.

Відповідно інструментальна похибка у цьому разі $\delta_1 = \pm 0,35 \%$.

Відносна температурна похибка δ_2 визначається за формулою

$$\delta_2 = \pm \gamma \frac{t_H}{t} (\%), \quad (4)$$

де γ — клас точності термометра; t_H — кінцевий діапазон вимірювання температури; t — вимірюване значення температури. Відповідно $\delta_2 = \pm 0,45 \%$.

Відносна похибка δ_3 вимірювача активної та реактивної складових не перевищує 0,1 %.

І так, загальна похибка вимірювання складає 0,85 %.

Висновки

За результатами досліджень встановлено, що плив Fe^{2+} на вимірювання твердості питної води за параметрами адмітансу є дуже малим і ним можна знехтувати, а також чутливість за активними складовими від концентрації Ca^{2+} , Mg^{2+} і Fe^{2+} із зростанням частоти зростає, а чутливість за реактивною — зменшується. Це дає можливість вибрати оптимальний частотний діапазон тестового сигналу для вимірювань твердості води за параметрами адмітансу.

Оцінювання твердості води за складовими імітансу дає можливість будувати технічні засоби оперативного контролю якості дистильованої води, відслідковуючи найменшу зміну сольового складу води, забезпечувати нормативи загальної твердості питної води систем водопостачання, контролювати ефективність фільтрувальних пристроїв впродовж їх експлуатації, опрацьовувати та зберігати результати.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Лопатин Б. А. Теоретические основы электрохимических методов анализа : учеб. пос. для университетов / Б. А. Лопатин. — М. : Высшая школа, 1975. — 295 с
2. Походило Є. Контроль якості питної води за електричними параметрами / Є. Походило, О. Гонсьор // Вимірювальна техніка та метрологія. — 2008. — № 68. — С. 237—242.
3. Походило Є. В. Імітансний контроль якості продукції / Є. В. Походило, П. Г. Столярчук // Вісник НУ «Львівська політехніка». — 2002. — № 445. — С. 46—51.
4. Фрог Б. Н. Водоподготовка / Б. Н. Фрог, А. П. Левченко. — М. : Изд-тво МГУ, 1996.
5. Schwan H. P. Alternating Current Electrode Polarization / Schwan H. P. // Biophysik, 1966. — Bd. 3, № 3. — P. 181—201.

Рекомендована кафедрою моделювання та моніторингу складних систем

Стаття надійшла до редакції 25.02.11
Рекомендована до друку 12.04.11

Походило Євген Володимирович — професор, **Мартинівич Наталія Володимирівна** — аспірантка.
Кафедра метрології сертифікації та стандартизації, Національний університет «Львівська політехніка», Львів