

Кулонометрическая автокалибровка датчика рН при контроле показателя кислотности водных объектов

Калашникова Д.А.
terrezaprk@mail.ru

Научный руководитель: к.т.н., старший преподаватель, Кагиров А.Г., кафедра ЭБЖ ИНК ТПУ

Согласно Федеральному закону от 21.07.2014 N219-ФЗ (ред. от 29.12.2014) "О внесении изменений в Федеральный закон "Об охране окружающей среды" и отдельные законодательные акты Российской Федерации" предприятия, оказывающие негативное воздействие на окружающую среду, в зависимости от уровня воздействия подразделяются на четыре категории: объекты I категории – объекты, оказывающие значительное негативное воздействие на окружающую среду (ОС); объекты II категории – объекты, оказывающие умеренное негативное воздействие на ОС; объекты III категории – объекты, оказывающие незначительное негативное воздействие на ОС; объекты IV категории – объекты, оказывающие минимальное негативное воздействие на ОС.

В соответствии с изменениями, вносимыми в закон «О водоснабжении и водоотведении», с 1 января 2015 года предприятия с объемом сброса более 200 м³ в сутки обязаны строить собственные очистные сооружения, системы оборотного водоснабжения, устанавливать автоматизированные системы по контролю за составом загрязняющих веществ, объемом или массой сточных вод, а также выбросов в атмосферный воздух, нормировать свои сбросы и выбросы и отвечать за загрязнения водных объектов.

Вышеизложенные обстоятельства доказывают высокую актуальность исследований, направленных на создание аналитических комплексов мониторинга качественных и количественных параметров сточных вод промышленных предприятий. Безусловным требованием, предъявляемым к средствам мониторинга, является полная автоматизация (пусть даже с ухудшением метрологических характеристик), так как проведение анализа в лабораторных условиях является длительным и дорогостоящим. Разработка измерительных средств для полностью автономного контроля водных объектов по интегральным показателям позволит проводить количественный учет сбрасываемых веществ в режиме реального времени, создавать интернет ресурсы, демонстрирующие в онлайн режиме качество водных объектов, что, в свою очередь, повысит социальную и экологическую ответственность предприятий.

Важно отметить, что число нормируемых показателей качества природных вод велико, однако, экспертов чаще всего интересуют отдельные показатели для конкретных объектов анализа. Проведение исчерпывающего анализ по отдельным показателям для ежедневного мониторинга нецелесообразно как с точки зрения стоимости, так и информативности.

На данном этапе развития аналитических методов анализа наибольший интерес, с точки зрения стоимости анализа и возможности его полной автоматизации, представляют следующие методы физико-химического анализа: контактная кондуктометрия [1], потенциометрия [2], фотоколориметрия [3], кулонометрическое

титрование, твердофазная спектроскопия на полиметилметакрилатных носителях [4–7]. Таким образом, с точки зрения себестоимости и возможности полной автоматизации, нами были выделены следующие группы скрининговых показателей: температура, общая минерализация, ХПК, мутность, суммарное содержание тяжелых металлов, показатель кислотности рН.

В настоящей работе рассматриваются аспекты автоматизации потенциометрического определения рН с использованием ион-селективных электродов. Измерение рН используется во многих производствах, где необходим контроль среды, так как во многих случаях рН является универсальным показателем состояния среды [2]. Основным требованием к рабочему электроду является получение с его помощью воспроизводимого аналитического сигнала.

Конструкция измерительного устройства для непрерывного мониторинга показателя кислотности водных сред представлена на рис. 1.

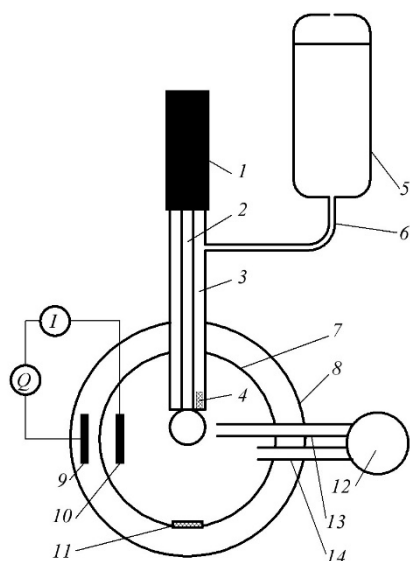


Рисунок 1. Датчик рН для длительного непрерывного мониторинга с функцией кулонометрической калибровки: 1 — комбинированный рН электрод, 2 — стеклянный электрод, 3 — электрод сравнения, 4 — пористая мембрана, 5 — емкость с хлоридом калия, 6 — капиллярная трубка, 7 — труба с анализируемой средой, 8 — наружная труба, 9 — анод, 10 — катод, 11 — пористая мембрана, 12 — насос, 13 — нагнетательный патрубок, 14 — патрубок всоса.

Конструкция измерительного устройства предполагает её установку в проточную систему (например, байпасный трубопровод). Измерение рН реализуется на комбинированном датчике со стеклянным индикаторным и двухключевым хлоридсеребряным электродом сравнения. Выход из строя электрода сравнения, как правило, связан с его засыханием, уменьшением концентрации хлорид-ионов или засорением пористой мембраны, из которой должен сочиться электролит. Для исключения вышеописанных ситуаций используется емкость с насыщенным раствором КСl, из которой электролит самотеком поступает в электрод сравнения.

Стеклянный электрод выходит из строя значительно реже, что связано либо с его механическим засорением, либо с уменьшением селективности стеклянной мембраны. Для устранения механического загрязнения предложена система

гидравлической промывки самой же средой, в которой осуществляется измерение рН. Падение крутизны градуировочной характеристики рН электрода можно установить только с помощью его калибровки. Однако калибровка всегда связана с перемещением датчика из одного раствора в другой, что для целей автоматического мониторинга неприемлемо, так как связано с использованием точных механических устройств, их дороговизной и низкой надежностью. Кроме того, реализация традиционного способа построения градуировочной характеристики рН электрода связана с использованием буферных растворов, которые также необходимо хранить в непосредственной близости с датчиком.

Для исключения вышеописанных трудностей построения градуировочной характеристики рН электрода предлагается система электрогенерации ионов OH^- и H^+ из воды непосредственно в измеряемой среде. При кулонометрическом выделении гидроксид-ионов во внутренней трубе рН будет изменяться, при этом о величине изменения можно судить по известному количеству заряда, протекшему при электролизе.

Список литературы:

1. Кагиров А.Г. Романенко С.В. Схема измерения электропроводности растворов миниатюрными кондуктометрическими датчиками // Контроль. Диагностика. 2012. № 11. С. 30-33.
2. Раденков Т.А., Романенко С.В., Кагиров А.Г. Композитный хингидронный датчик для контроля рН природных вод // Контроль. Диагностика. 2011. № Sp. С. 146-148.
3. Калашникова Д.А. Разработка и реализация портативного фотоколориметра для полевого анализа вод, реализующего измерения жидких и твердых образцов // Ресурсоэффективным технологиям - энергию и энтузиазм молодых: сборник докладов V Всероссийской конференции студентов Элитного технического образования, Томск, 25-27 Марта 2014 года. - Томск: ТПУ, 2014 - С. 138-142.
4. Калашникова Д.А., Кагиров А.Г. Разработка средств автоматического контроля для фотометрических методов анализа // Неразрушающий контроль: сборник научных трудов IV Всероссийской научно-практической конференции "Неразрушающий контроль: электронное приборостроение, технологии, безопасность", Томск, 26-30 Мая 2014 года.: в 2 т. - Т 2. - Томск: ТПУ, 2014 - С. 145-148.
5. Гавриленко Н.А., Саранчина Н.В. Твердофазная экстракция и спектрофотометрическое определение меди (II) с использованием полиметакрилатной матрицы // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 1. С. 6-8.
6. Гавриленко Н.А., Саранчина Н.В. Твердофазно-спектрофотометрическое определение серебра с использованием дитизона, иммобилизованного в полиметакрилатную матрицу // Журнал аналитической химии. 2010. Т. 65. № 2. С. 153-157.
7. Gavrilenko N.A., Saranchina N.V. Analytical properties of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol immobilized on a polymethacrylate matrix // Journal of Analytical Chemistry. 2009. Т. 64. № 3. С. 226-230.