

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Инженерная школа неразрушающего контроля и безопасности
Направление подготовки 20.03.01 Техносферная безопасность
Отделение контроля и диагностики

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

Тема работы			
Разработка ионметрического датчика для контроля ионов аммония в сточных водах			
УДК 628.312.5:543.554.8.087:546.39			
Студент			
Группа	ФИО	Подпись	Дата
1E42	Гераскевич А. В.		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Ларионова Е.В.	к.х.н		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Николаенко В.С.			

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Мезенцева И.Л.			

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП 20.03.01 Техносферная безопасность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Ларионова Е.В.	к.х.н.		

Министерство образования и науки Российской Федерации
 федеральное государственное автономное образовательное учреждение
 высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
 ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Инженерная школа неразрушающего контроля и безопасности
 Направление подготовки 20.03.01 Техносферная безопасность
 Отделение контроля и диагностики

УТВЕРЖДАЮ:
 Руководитель ООП
 20.03.01 Техносферная
 безопасность
 _____ Е.В. Ларионова
 05.02.2018 г.

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

бакалаврской работы

Студенту:

Группа	ФИО
1E42	Гераскевич А.В.

Тема работы:

Разработка ионметрического датчика для контроля ионов аммония в сточных водах

Утверждена приказом директора (дата, номер)

№429/с от 29.01.2018

Срок сдачи студентом выполненной работы:

13.06.2018 г.

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	Стандартная потенциметрическая методика измерения содержания ионов аммония в сточных водах
Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов	Литературный обзор Экспериментальная часть Результаты и их обсуждения Раздел «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность, ресурсосбережение» Раздел «Социальная ответственность»
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы	
Раздел	Консультант
Социальная ответственность	Мезенцева И.Л.

Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Николаенко В.С.		
Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику			05.02.2018 г.

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Ларионова Е.В.	к.х.н.		05.02.2018 г.

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
1Е42	Гераскевич А.В.		05.02.2018 г.

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
1E42	Гераскевич А.В.

Школа	ИШНКБ	Отделение	ОКД
Уровень образования	Бакалавр	Направление	20.03.01 Техносферная безопасность

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	Объект исследования: измерительный датчик для автоматизированного потенциометрического контроля содержания ионов аммония в сточных водах. Область применения: аналитические лаборатории, занимающиеся дистанционным мониторингом сточных вод.
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
1. Производственная безопасность	Основные вредные факторы при эксплуатации измерительного устройства: химические, отклонение показателей микроклимата, а также повышенный уровень шума. Опасные факторы: воздействие электрического тока.
2. Экологическая безопасность	Определение воздействия объекта исследования на атмосферу, гидросферу и литосферу.
3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях	Разработка мероприятий по предупреждению пожара в лаборатории. Определение действий в результате возникновения ЧС и мер по ликвидации её последствий.
4. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности	Рассмотрение правовых норм трудового законодательства. Определение организационных мероприятий по обеспечению безопасности в лаборатории.

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
---	--

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Мезенцева И.Л			

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
1E42	Гераскевич А.В.		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСООБЪЕДИНЕНИЕ И
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

Группа	ФИО
1E42	Гераскевич А.В.

Школа	ИШНКБ	Отделение	ОКД
Уровень образования	Бакалавр	Направление	20.03.01 Техносферная безопасность

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

1. Стоимость ресурсов для лабораторного анализа.	Человеческие ресурсы – 2 человека. Финансовые ресурсы – 100000 руб.
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов.	

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

Определение ресурсоэффективности разработанной системы для автоматизированного потенциометрического контроля.	1. Определение потенциальных потребителей результатов исследований. 2. Оценка перспективности разработки. 3. Проведение SWOT-анализа.
---	---

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. Карта сегментирования рынка
2. Оценочная карта для определения преимуществ разработки и сравнительного анализа.
3. Итоговая матрица SWOT.
4. Интерактивная матрица.

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
--	--

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Николаенко В.С.			

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
1E42	Гераскевич А.В.		

Министерство образования и науки Российской Федерации
 федеральное государственное автономное образовательное учреждение
 высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
 ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Инженерная школа неразрушающего контроля и безопасности
 Направление подготовки 20.03.01 Техносферная безопасность
 Уровень образования бакалавриат
 Отделение контроля и диагностики
 Период выполнения весенний семестр 2017/2018 учебного года

Форма представления работы:

бакалаврская работа

КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН
выполнения выпускной квалификационной работы

Срок сдачи студентом выполненной работы: 13.06.2018 г.

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
12.03.2018 г.	Анализ литературных источников, выбор конструкции измерительного устройства	20
26.03.2018 г.	Исследование предложенной конструкции измерительного датчика.	10
09.04.2018 г.	Предварительная обработка результатов, построение градуировочных характеристик исследуемой системы	15
23.04.2018 г.	Определение стабильности работы предложенной системы	15
07.05.2018 г.	Исследование влияния температуры на определение концентрации ионов аммония	10
21.05.2018 г.	Разработка разделов «Социальная ответственность» и «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»	10
18.06.2018 г.	Оформление и представление ВКР	20

Составил преподаватель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Ларионова Е.В.	к.х.н.		05.02.2018

СОГЛАСОВАНО:

Руководитель ООП 20.03.01 Техносферная безопасность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Ларионова Е.В.	к.х.н.		05.02.2018

Результаты освоения образовательной программы по направлению 20.03.01 Техносферная безопасность

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)	Требования ФГОС ВО, СУОС, критериев АИОР, и/или заинтересованных сторон
Общие по направлению подготовки		
P1	Способность понимать и анализировать социальные и экономические проблемы и процессы, применять базовые методы гуманитарных, социальных и экономических наук в различных видах профессиональной и социальной деятельности.	Требования ФГОС ВО, СУОС ТПУ (УК-1, 2, ОПК-2). CDIO Syllabus (2.4, 4.1, 4.2.7, 4.7). Критерий 5 АИОР (п. 2.12)
P2	Демонстрировать понимание сущности и значения информационных технологий в развитии современного общества и для ведения практической инновационной инженерной деятельности в области техносферной безопасности	Требования ФГОС ВО, СУОС ТПУ (ОПК-1). CDIO Syllabus (3.2). Критерий 5 АИОР (п. 2.5)
P3	Способность эффективно работать самостоятельно, в качестве члена и руководителя интернационального коллектива при решении междисциплинарных инженерных задач с осознанием необходимости интеллектуального, культурного, нравственного, физического и профессионального саморазвития и самосовершенствования	Требования ФГОС ВО, СУОС ТПУ (УК-3, 5, 6, 7, ОПК-1, ОПК-3, ОПК-5, ПК-8). CDIO Syllabus (2.4, 2.5, 3.1, 3.3, 4.2), Критерий 5 АИОР (п. 2.9, 2.12, 2.14)
P4	Осуществлять коммуникации в профессиональной среде и в обществе в целом, разрабатывать документацию, презентовать и защищать результаты инновационной инженерной деятельности, в том числе на иностранном языке.	Требования ФГОС ВО, СУОС ТПУ (УК-4, ОПК-4). CDIO Syllabus (3.2). Критерий 5 АИОР (п. 2.11)
P5	Способность применять основные законы естественнонаучных дисциплин, методы математического анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования с целью выбора и оптимизации устройств, систем и методов защиты человека и природной среды от опасностей.	Требования ФГОС ВО, СУОС ТПУ (УК-8, ОПК-1, ПК-5). CDIO Syllabus (1.1, 2.1). Критерий 5 АИОР (п. 2.1, 2.4, 2.6, 2.7, 2.8)
Профиль		
P6	Уметь выбирать, применять, оптимизировать и обслуживать современные системы обеспечения техносферной безопасности на предприятиях и в организациях – потенциальных работодателях, в том числе при реализации инновационных междисциплинарных проектов	Требования ФГОС ВО (ОПК-5, ПК-5, ПК-6, ПК-7). CDIO Syllabus (1.3, 2.1–2.5). Критерий 5 АИОР (п. 2.2, 2.4, 2.4, 2.6, 2.7, 2.8), требованиями проф.стандарта 40.056 Профессиональный стандарт «Специалист по противопожарной профилактике»
P7	Уметь организовать деятельность по обеспечению техносферной безопасности на предприятиях и в организациях – потенциальных работодателя, в том числе при реализации инновационных междисциплинарных проектов	Требования ФГОС ВО (ПК-9, ПК-10, ПК-11, ПК-12, ОПК-3, 4, 5). CDIO Syllabus (1.3, 2.1–2.5, 3.1) Критерий 5 АИОР (п. 2.6, 2.12), требованиями проф.стандарта 40.056 Профессиональный стандарт «Специалист по противопожарной профилактике»
P8	Уметь оценивать механизм, характер и риск воздействия техносферных опасностей на человека и природную среду	Требования ФГОС ВО (ПК-12, ПК-16, ПК-17). CDIO Syllabus (1.3, 2.1–2.5). Критерий 5 АИОР (п. 2.2–2.8), требованиями проф.стандартов 40.056 «Специалист по противопожарной профилактике», 40.054 «Специалист в области охраны труда»
P9	Применять методы и средства мониторинга техносферных	Требования ФГОС ВО (ПК-12, ПК-

	опасностей с составлением прогноза возможного развития ситуации	14, ПК-15, ПК-17, ПК-18). CDIO Syllabus (1.3, 2.1–2.5). Критерий 5 АИОР (п. 2.2–2.8)
--	---	--

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 65 с., 18 рис., 9 табл., 32 источника.

Ключевые слова: потенциометрический анализ, ионы аммония, рабочий электрод, электрод сравнения.

Объектом исследования является устройство для автоматизированного потенциометрического контроля содержания ионов аммония в сточных водах.

Цель работы – разработать измерительный датчик для автоматизированного потенциометрического контроля содержания ионов аммония в сточных водах.

В процессе исследования проводился потенциометрический анализ модельных растворов ионов аммония, изучалось влияние температуры, а также определялась стабильность предложенной системы.

В результате исследования предложена конструкция электрода сравнения: ионоселективный электрод, опущенный в буферную систему с катионитом.

Степень внедрения: разработан макет датчика для потенциометрического контроля ионов аммония.

Область применения: аналитические лаборатории, занимающиеся дистанционным мониторингом сточных вод.

Экономическая эффективность/значимость работы: использование автоматического датчика сократит затраты на мониторинг сточных вод и уменьшит время его проведения.

В будущем планируется определение влияния других мешающих факторов на стабильность работы предложенной системы и применения разработанного датчика для анализа реальных объектов.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	12
1. Литературный обзор	13
1.1. Экологический мониторинг водных объектов.....	13
1.2. Источники поступления иона аммония в сточные воды	14
1.3. Методы определения иона аммония в сточных водах	17
1.3.1. Фотометрический метод анализа	17
1.3.2. Потенциометрический метод анализа	19
1.4. Теоретические основы потенциометрического анализа	20
1.4.1. Электродный потенциал. Уравнение Нернста.....	20
1.4.2. Потенциометрическая ячейка.....	21
1.4.3. Средства измерения в потенциометрическом анализе	22
1.4.4. Ионоселективные электроды и электроды сравнения	24
1.4.5. Определение активности (концентрации) иона.....	30
1.5. Перспективы развития и автоматизации потенциометрического метода анализа.....	31
2. Экспериментальная часть.....	35
2.1. Системы электрохимических ячеек	35
2.2. Измерительные устройства.....	37
2.3. Ионоселективные электроды	39
2.4. Приготовление градуировочных растворов	39
3. Результаты и их обсуждение.....	40
4. Социальная ответственность	48
4.1. Введение.....	48
4.2. Производственная безопасность	49
4.2.1. Химические факторы.....	49
4.2.2. Отклонение показателей микроклимата.....	50
4.2.3. Повышенный уровень шума	51
4.2.4. Воздействие электрического тока	52
4.3. Экологическая безопасность.....	53

4.3.1. Анализ воздействия объекта на атмосферу	53
4.3.2. Анализ воздействия объекта на гидросферу	53
4.3.3. Анализ воздействия объекта на литосферу.....	53
4.4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях	54
4.5. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности	55
5. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение..	59
5.1. Введение.....	59
5.2. Потенциальные потребители результатов исследования	59
5.3. Технология QuaD	60
5.4. SWOT-анализ.....	65
5.5. Заключение	68
Заключение	69
Список литературы	71

ВВЕДЕНИЕ

Азотосодержащие вещества почти всегда присутствуют в сточных водах и свидетельствуют о наличии органического вещества животного происхождения в воде. Они являются продуктами распада органических примесей и образуются преимущественно в результате разложения мочевины и белков.

Процесс контроля параметров сточных вод до и после очистных мероприятий в основном проводится вручную. Отбор проб, пробоподготовка, проведение анализа и обработка результатов требуют определенных временных ресурсов и высокой квалификации персонала. Поэтому одним из основных требований к современным системам мониторинга является возможность автоматизированного процесса слежения за параметрами водной среды. Наиболее перспективным методом с точки зрения автоматизации определения ионов аммония является метод ионометрии. Это простой и экспрессный метод, в котором используются недорогие аналитические средства. При проведении ионометрического анализа не требуются многостадийная пробоподготовка и сложное лабораторное оборудование, а также высококвалифицированный персонал. Продолжительность анализа не превышает 1–2 мин.

Цель данной работы – разработать измерительный датчик для автоматизированного потенциометрического контроля содержания ионов аммония в сточных водах. При реализации метода ионометрии в автоматическом режиме необходимо решить следующие задачи: разработать конструкцию ионометрического датчика, исследовать его стабильность и определить влияние мешающих факторов.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Экологический мониторинг водных объектов

Мониторинг окружающей природной среды – это комплексная система долгосрочных наблюдений с целью оценки и прогноза изменений состояния биосферы или ее отдельных компонентов под влиянием антропогенных воздействий, предупреждения о создающихся критических ситуациях, вредных или опасных для здоровья людей, различных живых организмов и их сообществ.

В зависимости от охватываемой наблюдениями территории мониторинг подразделяется на три группы: глобальный, региональный и локальный. Главная цель глобального мониторинга – слежение за общемировыми процессами и явлениями, в том числе и за антропогенными воздействиями на биосферу. Региональный мониторинг включает в себя наблюдение за процессами и явлениями в пределах определённого региона, где данные процессы и явления могут отличаться и по природному характеру, и по антропогенным воздействиям от базового фона, характерного для всей биосферы в целом. Локальный мониторинг представляет собой наблюдение за естественными природными явлениями и антропогенными воздействиями на малых территориях.

Помимо этого, в зависимости от объекта наблюдения различают мониторинг базовый (фоновый) и импактный. Целью базового мониторинга является наблюдение за биосферными явлениями в природной среде, которая не подвержена региональным антропогенным воздействиям. На глобальном уровне базовый мониторинг осуществляется на территориях заповедников – строго охраняемых крупных участков, которые практически не испытывают локальных воздействий человеческой деятельности. Импактный мониторинг – это мониторинг региональных и местных антропогенных воздействий в особо опасных зонах и точках.

В соответствии с методами ведения выделяют дистанционный и наземный мониторинг. Дистанционный мониторинг – это сочетание авиационных и космических методов наблюдения. Наземный мониторинг осуществляется физико-химическими и биологическими методами исследования компонентов природной среды (атмосферный воздух, недра, почвы, поверхностные и подземные воды, растительность, животный мир, наземные и водные экосистемы), на которые распространяется антропогенное воздействие [1].

В области гидросферы действуют правила контроля поверхностных вод от загрязнения, воды, водоемов и водостоков морских вод. Рекомендуются общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков.

Водный кодекс РФ устанавливает, что Государственный мониторинг водных объектов является системой наблюдений, оценки и прогноза изменений состояния водных объектов, которые находятся в федеральной собственности, собственности субъектов РФ, муниципальных образований, физических и юридических лиц. Государственный мониторинг водных объектов входит в состав государственного мониторинга [2].

В Федеральном законе «О водоснабжении и водоотведении» отражены вопросы, касающиеся контроля состава и свойств сточных вод. В статье 30 указывается, кем осуществляется контроль состава и свойств сточных вод, описывается, что включает в себя программа контроля, а также определяется, кем осуществляется анализ отобранных проб сточных вод.

1.2. Источники поступления иона аммония в сточные воды

Биогенные вещества, которые содержатся в сточных водах, при поступлении в поверхностные водоемы могут нанести значительный ущерб экологической системе любого региона. Поэтому проблема недопущения попадания сточных вод с повышенным содержанием этих соединений в

природные водоемы и использование химических методов контроля этого процесса особенно актуальна.

Соединения азота поступают на очистные сооружения главным образом в виде аммонийного азота, азота нитратов и нитритов и азота, связанного в органических соединениях. В бытовых сточных водах концентрация общего азота составляет 50–60 мг/л и может варьироваться в зависимости от источника загрязнения.

Ионы аммония в природных водах накапливаются при растворении в воде аммиака, который образуется при распаде органических азотсодержащих соединений. Растворенный аммиак поступает в водоем с поверхностными и подземными стоками, атмосферными осадками, а также со сточными водами.

Катион аммония образуется при диссоциации солей аммония в водных растворах. К таким солям, наиболее часто используемым в производстве, относятся нитрат аммония или аммиачная селитра, применяемая в качестве азотного удобрения и для изготовления взрывчатых веществ, и сульфат аммония – как дешёвое азотное удобрение. Другая соль, гидрокарбонат аммония, находит применение в пищевой промышленности при производстве мучных кондитерских изделий в качестве химического разрыхлителя, при крашении тканей, в производстве витаминов, в медицине [3].

В основном аммоний поступает в водные объекты:

- со сточными водами животноводческих ферм;
- с хозяйственно-бытовыми стоками;
- с поверхностными стоками с полей;
- с обработанными азотными удобрениями.

Аммоний может содержаться в стоках предприятий пищевой и химической промышленности.

Соотношение массовых концентраций различных форм азота не является постоянной величиной и зависит от стадии очистки сточных вод.

Изменение состава начинается уже в процессе транспортировки сточных вод на городские очистные сооружения. В частности, органическое соединение карбамид, содержащийся в хозяйственно-бытовых сточных водах, в результате взаимодействия с бактериями распадается с образованием аммония. Таким образом, чем протяженнее канализационная сеть, тем глубже протекает данный процесс. Содержание ионов аммония на входе в городские очистные сооружения может составлять от 20 до 50 мг/дм³.

Наличие аммония в концентрациях, которые превышают фоновые значения, указывает на свежее загрязнение и близость источника сбросов сточных вод (коммунальные очистные сооружения, отстойники промышленных отходов, скопления навоза, азотных удобрений, поселения и турбазы).

В природных водах содержание ионов аммония не превышает 0,1 мг/л. В результате загрязнения водоёмов хозяйственно-бытовыми стоками количество азота в воде по сравнению с его природным содержанием увеличивается в сотни и тысячи раз [4].

Повышение концентрации соединений азота в водоемах стимулирует развитие водной растительности и планктона – явление эвтрофикации. В результате интенсивного развития растений и микроорганизмов в водном объекте, а затем их гибели ухудшаются физико-химические свойства воды: уменьшается ее прозрачность, вода приобретает зеленый или желто-бурый цвет, появляется неприятный вкус и запах, повышаются значения рН, в осадок выпадают карбонат кальция и гидроксид магния. Избыток водной растительности на стадии гниения погибших растений приводит к недостатку растворенного в воде кислорода, что пагубно отражается на гидробионтах [5].

Наличие в воде аммиака растительного или минерального происхождения не опасно в санитарном отношении. Если аммиак образуется в результате разложения белка сточных вод, то такая вода непригодна для

питья. Постоянный прием внутрь воды с повышенным содержанием аммония вызывает хронический ацидоз и изменения в тканях [6].

1.3. Методы определения иона аммония в сточных водах

1.3.1. Фотометрический метод анализа

Фотоколориметрический метод анализа основан на измерении интенсивности светового потока, прошедшего через окрашенный раствор.

Сущность анализа заключается в переводе различных исследуемых соединений (в составе газов, воды и почвы) в раствор с последующим их окрашиванием. Через окрашенный раствор пропускают световой поток и по светопоглощению такого окрашенного раствора определяют содержание окрашенного исследуемого соединения в анализируемом растворе.

Зависимость между интенсивностью окрашивания раствора и содержанием в нем окрашенного соединения может быть выражена зависимостью

$$I = I_0 \times 10^{-\varepsilon cl} \quad (1.1)$$

I – интенсивность света, прошедшего через окрашенный раствор;

I_0 – интенсивность падающего света;

ε – коэффициент поглощения света (зависит от природы окрашенного вещества);

C – концентрация окрашенного вещества в растворе;

l – толщина слоя светопоглощающего раствора, см.

Если прологарифмировать уравнение (1.1) и изменить знаки на обратные, то уравнение примет вид:

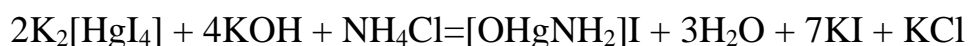
$$\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon Cl \quad (1.2)$$

$\lg \frac{I_0}{I}$ – называют оптической плотностью (A) раствора, которая прямо пропорциональна концентрации окрашенного вещества и толщине слоя раствора [7].

Чтобы определить содержание аммонийного азота, применяется недорогой, простой и доступный фотометрический метод с использованием реактива Несслера.

Реактив Несслера представляет собой щелочной раствор соли тетраиодомеркурата(II) калия $K_2[HgI_4]$.

При протекании реакции



образуется оранжево-коричневое соединение йодида оксодимеркураммония $[OHg_2NH_2]I$ в виде коллоидного раствора. При стоянии раствор начинает коагулировать, поэтому сравнение окраски необходимо производить до коагуляции. В то же время нельзя приступать к немедленному определению сразу после добавления реактива Несслера, поскольку реакция протекает не мгновенно.

Если содержание аммиака превышает 5 мг/л, то происходит выпадение красно-коричневого осадка, и определение производить нельзя. При меньшей концентрации аммиака образуется окрашенный раствор различных оттенков (от жёлтого до светло-коричневого). При содержании определяемого компонента 0,05 мг/л окрашивания не наблюдается.

Такие элементы, как магний, кальций и железо, содержащиеся в воде, мешают анализу из-за осаждения реактивом Несслера, поэтому перед добавлением реактива прибавляют раствор сегнетовой соли, которая удерживает в растворе эти ионы [8].

С аналитической точки зрения метод не отличается селективностью, состав пробы оказывает большое влияние на результат анализа. Например, присутствие органических соединений в некоторых случаях может дать вклад до 30–35% измеренной величины. Это значение превышает допустимую погрешность измерения.

При относительно высоком содержании аммонийных ионов или аммиака, превышающем 10 мг/л, рекомендуется применять

титриметрический метод определения с предварительной отгонкой аммиака в раствор борной кислоты [9].

1.3.2. Потенциометрический метод анализа

Потенциометрия относится к электроаналитическим методам и используется для измерений рН, а также для установления ионного состава различных жидкостей.

Данный метод основан на измерении потенциала ячейки – разности потенциалов между двумя электродами (индикаторным электродом и электродом сравнения) при отсутствии тока во внешней цепи. Это позволяет получить информацию о химическом составе раствора. От природы и селективности индикаторного электрода зависят потенциал и область его применения [10].

Наиболее распространенным для анализа воды является потенциометрический (ионометрический) метод определения аммония, который основан на измерении потенциала, возникающего на мембране ионоселективного электрода при его погружении в раствор, содержащий определяемый ион. К достоинствам метода следует отнести простоту, быстроту выполнения, возможность вести определение в окрашенных и мутных средах. Он хорошо изучен, экспериментально отработан и обеспечен аппаратурой. Чувствительность и избирательность метода зависят от свойств ионоселективного электрода, которые обусловлены свойствами его мембраны. Аммоний-селективный электрод относится к ионоселективным электродам с жидкой мембраной, обладающей свойствами полупроницаемости и повышенной избирательности по отношению к определяемому типу ионов. Благодаря этому свойству имеется возможность определения активности анализируемого иона по результатам одного измерения. В качестве электрода сравнения применяется хлоридсеребряный или каломельный электрод с соответствующими индифферентными соединительными жидкостями [11].

Потенциометрический метод является наиболее простым и удобным, так как он не требует сложных приготовлений градуировочных растворов, как в фотометрическом методе, а измерительными средствами в этом случае будут ионоселективные электроды.

1.4. Теоретические основы потенциометрического анализа

1.4.1. Электродный потенциал. Уравнение Нернста

При погружении металлического электрода в раствор, который содержит ионы того же металла, происходит установление равновесия между твёрдой и жидкой фазами:



Величина электродного потенциала, которая возникает на границе металл–раствор, называется равновесным потенциалом E_x . Зависимость E_x от концентрации ионов в растворе выражается уравнением Нернста:

$$E_x = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_{\text{Me}} \quad (1.3)$$

E_x – потенциал металлического электрода при данной концентрации ионов металла в растворе;

E^0 – стандартный электродный потенциал или ЭДС элемента, состоящего из данного и стандартного водородного электрода (потенциал которого равен 0 при любой температуре);

C_{Me} – концентрация ионов металла в растворе, моль/дм³;

R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/моль·К);

T – абсолютная температура, К;

F – число Фарадея ($9,65 \cdot 10^4$);

n – заряд ионов металла [12].

Стандартные электродные потенциалы металлических электродов – это справочные данные. Для концентрированных растворов и растворов

сильных электролитов концентрацию ионов металла c_{Me} в уравнении Нернста можно заменить активностью ионов металла a_{Me} .

$$a_{Me} = f \cdot c_{Me} \quad (1.4)$$

f – коэффициент активности иона (справочные данные).

Методы прямой потенциометрии основаны на использовании уравнения Нернста для определения активностей или концентрации участника электродной реакции по измеренной ЭДС цепи или потенциалу соответствующего электрода.

1.4.2. Потенциометрическая ячейка

Для любого рода потенциометрических измерений необходима потенциометрическая ячейка, составными частями которой являются анализируемый раствор и пара электродов.

Простейшая потенциометрическая ячейка (рис.1.1) состоит из двух электродов, которые погружены в раствор электролита.

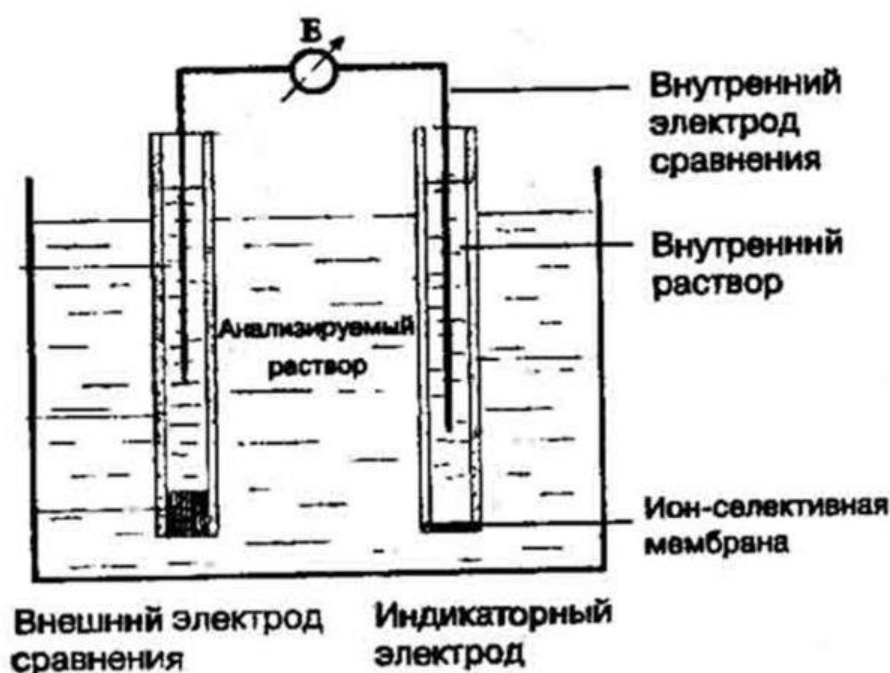


Рисунок 1.1 – Схема потенциометрической ячейки

Потенциал индикаторного электрода $E_{инд}$ – величина, линейно зависящая от логарифма активности (концентрации) определяемого иона. Электрод сравнения в растворе неизменяемого состава имеет определенный

потенциал $E_{\text{ср}}$, который не зависит от состава анализируемого раствора. Оба электрода считаются идеально неполяризуемыми.

Потенциал ячейки (ЭДС) E описывается следующим уравнением:

$$E = (E_{\text{инд}} - E_{\text{ср}}) + E_j \quad (1.5)$$

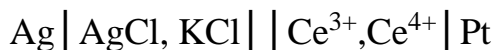
где $E_{\text{инд}}$ – потенциал индикаторного электрода;

$E_{\text{ср}}$ – потенциал электрода сравнения;

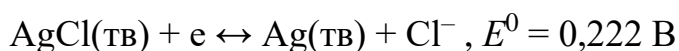
E_j – потенциал жидкостного соединения.

ЭДС ячейки определяется как разность потенциалов правого и левого электродов, а полуреакции на электродах определяют их окислительно-восстановительные потенциалы.

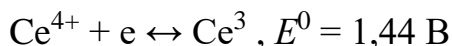
Например, в ячейке



на левом электроде (электрод сравнения) протекает полуреакция



на правом (индикаторном) электроде, т.е. на Pt – полуреакция



Поскольку концентрация хлорид-ионов в электроде сравнения постоянна, потенциал ячейки зависит от соотношения $[\text{Ce}^{3+}][\text{Ce}^{4+}]$.

В правильно составленной потенциометрической ячейке $E_{\text{ср}}$ постоянен, а E_j или постоянен или пренебрежимо мал [13].

1.4.3. Средства измерения в потенциометрическом анализе

В потенциометрическом анализе из электродов составляется гальванический элемент, ЭДС которого контролируется при проведении анализа. Гальванический элемент образуют два электрода: индикаторный электрод и электрод сравнения.

Индикаторный электрод – это электрод, способный реагировать на изменение концентрации определяемого иона в растворе.

Индикаторные электроды классифицируются следующим образом.

а) Классические электроды

1. Электроды нулевого рода (окислительно-восстановительные электроды): инертные металлы (например, Pt, Au) в контакте с раствором окислительно-восстановительной пары, например, система $Pt | Ce^{4+}, Ce^{3+}$. Идеальные инертные материалы обратимо обмениваются электронами с компонентами электролита, при этом сами не окисляются и не подвергаются коррозии.

2. Электроды первого рода: металл/ион металла (активный металл в контакте с раствором собственного иона), например, $Ag | Ag^+$.

3. Электроды второго рода: металл в равновесии с насыщенным раствором соли иона металла и избытком аниона X^- , например, $Ag | AgX, X^-$.

4. Электроды третьего рода: металл в равновесии с двумя малорастворимыми солями с общим анионом (или растворимым комплексом иона второго металла) и избытком второго катиона, например, $Pb | \text{оксалат } Pb | \text{оксалат } Ca | Ca^{2+}$.

б) Мембранные (ионоселективные) электроды

В качестве индикаторных электродов применяют:

- водородный электрод;
- ионоселективные мембранные электроды;
- стеклянный электрод;
- хингидронный электрод;
- металлические электроды 1-го и 2-го рода (изготовленные из Ag, Hg, Cd).

Электрод сравнения отличается известным и постоянным (не зависящим от концентрации определяемого вещества) потенциалом.

Важные характеристики, которыми должен обладать электрод сравнения: обратимость, воспроизводимость и стабильность во времени.

Под обратимостью понимается свойство, означающее, что направление электродной реакции можно поменять, если изменить полярность электрода.

Воспроизводимость выражается стандартным отклонением потенциала ячейки при последовательных измерениях в растворе заданной концентрации.

Стабильность работы электрода оценивается по смещению отклика при измерениях в потоке и по величине стандартного отклонения для заданного раствора.

Электроды сравнения, применяемые в аналитических измерениях, представляют собой вторичные эталоны и, как правило, относятся к электродам второго рода. Их электродные потенциалы определяются по отношению к стандартному водородному электроду [14].

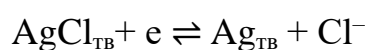
1.4.4. Ионоселективные электроды и электроды сравнения

Простейшая потенциометрическая ячейка содержит два электрода: потенциал одного из них прямо или косвенно зависит от концентрации определяемых ионов – его называют индикаторным электродом; и второй электрод, относительно которого измеряется потенциал индикаторного электрода, называемый электродом сравнения.

Стандартный водородный электрод является универсальным электродом сравнения, однако он неудобен для практической работы из-за необходимости получения очень чистого водорода и ряда других причин. Вследствие этого в качестве электродов сравнения применяются хлоридсеребряный и каломельный электроды.

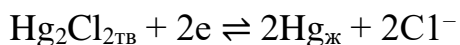
Хлоридсеребряный электрод (рис.1.2а) состоит из серебряной проволоки, на которую нанесен слой хлорида серебра, и погруженной в раствор хлорида калия.

В соответствии с уравнением Нернста окислительно-восстановительная полуреакция имеет вид:



Известны несколько видов хлоридсеребряных электродов, но чаще всего применяется насыщенный хлоридсеребряный электрод. Его потенциал при 25 °С равен +0,222 В.

Принцип работы каломельного электрода (рис.1.2б) основан на окислительно-восстановительной полуреакции



и потенциал данного электрода зависит от активности ионов хлора в растворе. Известны несколько видов каломельных электродов в зависимости от концентрации раствора хлорида калия, контактирующего с пастой из металлической ртути и каломели. Серийно выпускают насыщенный каломельный электрод, который при 25 °С имеет потенциал +0,24 В [15].

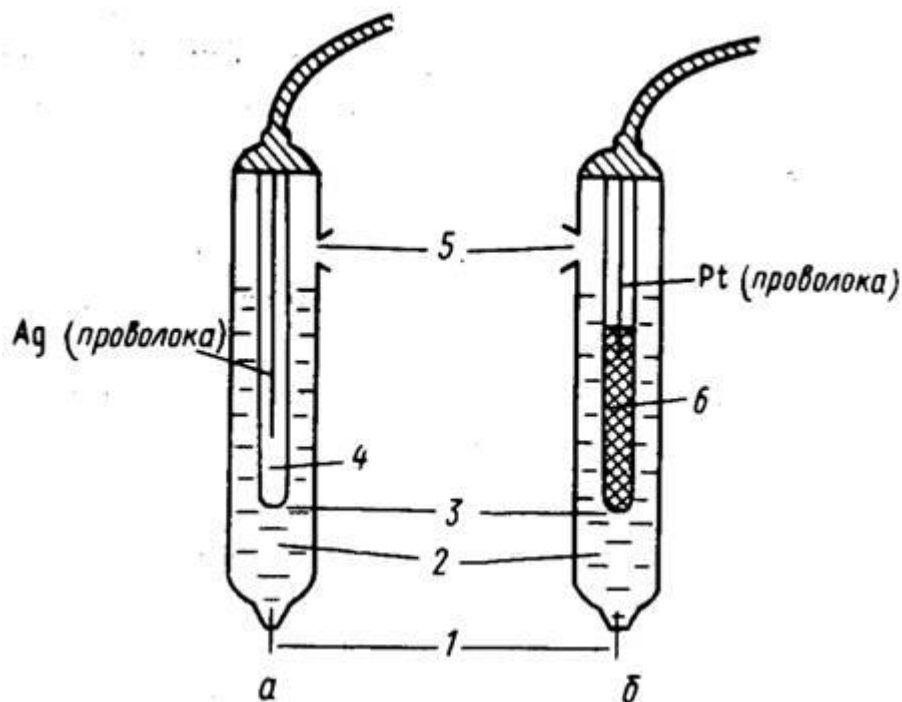


Рисунок 1.2 – Электроды сравнения хлоридсеребряный (а) и каломельный (б): 1 – асбестовое волокно, обеспечивающее контакт с анализируемым раствором; 2 – внешний раствор КС1 (насыщ.); 3 – крошечное отверстие для контакта; 4 – внутренний раствор КС1 (насыщ.), Hg₂Cl₂ (тв.); 5 – отверстие для ввода раствора КС1; 6 – паста из смеси Hg₂Cl₂, Hg и КС1 (насыщ.)

Ионоселективные электроды (ИСЭ) – это специальные электроды, равновесный потенциал которых в растворе электролита, содержащего определенные ионы, зависит от концентрации этих ионов.

Мембрана – главный компонент любого ИСЭ. Она служит для разделения внутреннего раствора с постоянной концентрацией

определяемого иона и исследуемого раствора. Вместе с этим мембрана служит средством электролитического контакта между ними. Мембрана обладает ионообменными свойствами, причем в зависимости от типа иона ее проницаемость различна.

Независимо от типа мембраны поведение ИСЭ зависит от некоторых общих закономерностей. Единственное различие заключается в деталях механизма переноса иона через границу раздела двух фаз и внутри мембраны. Если мембрана помещается между двумя растворами электролита с разной концентрацией, то через нее могут перемещаться ионы только определенного типа в направлении к раствору с меньшей концентрацией подвижного иона. На поверхности мембраны устанавливается динамическое равновесие, при котором возникающий потенциал соответствует величине, необходимой для предотвращения дальнейшего движения ионов [16].

Перенос иона через мембрану состоит из трех этапов:

1. проникновение иона в мембрану;
2. движение иона внутри мембраны;
3. освобождение иона на границе раздела мембрана–водный раствор.

Ион, по отношению к которому мембрана проницаема, проникает в неё и перемещается в ней. В то же время для других ионов, по отношению к которым мембрана должна быть непроницаема, создаются условия, обеспечивающие ограниченное перемещение этих ионов в фазе мембраны или предотвращающие их переход через границу раствор–мембрана [16].

К основным характеристикам ионоселективного электрода относятся:

1. Электродная функция

Электрод имеет нернстовскую электродную функцию в интервале активности (концентрации), где зависимость потенциала от $pA(-Iga)$ является линейной и имеет определенный угловой коэффициент. Величина интервала зависит от природы мембраны. При очень низких концентрациях (для хороших электродов порядка 10^{-6} М) электрод утрачивает электродную

функцию. Точка перегиба на графике характеризует величину предела обнаружения.

2. Селективность

Селективность электрода определяется величиной $K^{\text{пот}}_{A,B}$ (потенциометрический коэффициент селективности). При $K^{\text{пот}}_{A,B} < 1$ электрод селективен относительно ионов А. Чем меньше значение $K^{\text{пот}}_{A,B}$, тем выше селективность.

3. Время отклика

Это время достижения постоянного потенциала с момента погружения электрода в анализируемый раствор. В зависимости от природы мембраны время отклика может составлять от нескольких секунд до нескольких минут. Особенно важно малое время отклика при непрерывных измерениях в потоке или автоматизированных измерениях.

Существует несколько классификаций ИСЭ, наиболее показательна классификация по физическому состоянию используемой мембраны (рисунок 1.3).

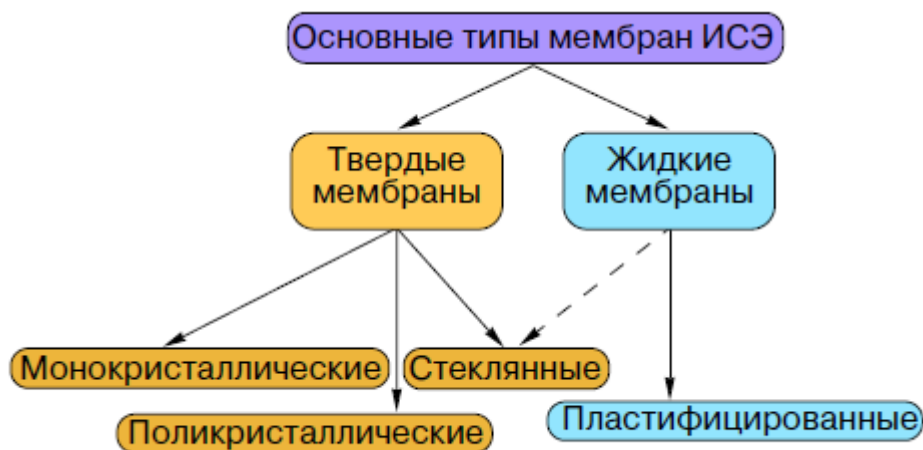


Рисунок 1.3 – Классификация ионоселективных электродов по физическому состоянию мембран [16]

Твердые мембраны изготавливают из монокристаллического или поликристаллического порошкообразного вещества, малорастворимого в воде и обладающего ионной проводимостью.

Наиболее совершенным электродом с твердой кристаллической мембраной является F^- -селективный электрод (рисунок 1.4). Его мембрана выполнена из пластинки монокристалла фторида лантана, активированного для увеличения дефектов решетки (понижения электрического сопротивления) фторидом двухзарядного катиона (барий, европий).

В настоящее время электроды с твердыми кристаллическими мембранами могут быть изготовлены и без внутреннего раствора с использованием прямого контакта металлического проводника и мембраны. Такие электроды называют твердотельными (или электродами с твердым контактом), они значительно удобнее в работе, чем электроды с внутренним раствором [17].

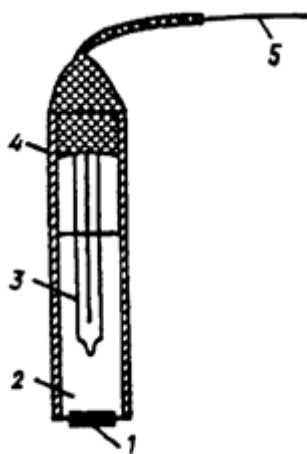


Рисунок 1.4 – Фторид-селективный электрод: 1 – пластина из LaF_3 ; 2 – внутренний стандартный раствор $NaF+NaCl$; 3 – внутренний электрод сравнения; 4 – изоляция; 5 – токоотвод

Промежуточное положение между твердыми и жидкими мембранами занимают стеклянные мембраны. Ионообменные процессы протекают в тонком гелеобразном слое стекла, образованном на внешней и внутренней поверхностях стекла после выдерживания в соответствующем водном растворе.

Стеклянные мембраны изготавливают из специальных стекол, подбирая их состав так, чтобы мембрана проявляла повышенную селективность к определенному иону и позволяла определять его в присутствии других. На рисунке 1.5 показана одна из современных

конструкций стеклянного электрода для измерения рН. Главной составляющей электрода является тонкая рН-чувствительная мембрана. Обычно для ее изготовления применяют стекло, содержащее 22% оксида натрия, 6% оксида кальция и 72% оксида кремния [17].

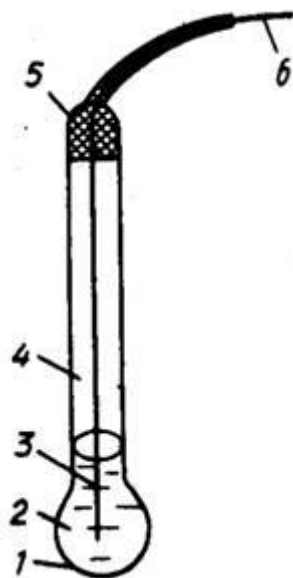


Рисунок 1.5 – Стеклянный электрод для измерения рН: 1 – стеклянная рН-чувствительная мембрана; 2 – 0,1 М раствор HCl, насыщенный AgCl; 3 – серебряная проволока; 4 – стеклянная трубка; 5 – изоляция; 6 – токоотвод

В качестве внутреннего раствора применяется 0,1 М раствор соляной кислоты, насыщенный хлоридом серебра. Только хорошо вымоченная мембрана обладает чувствительностью к ионам водорода.

Электроды на основе мембран с подвижными носителями имеют жидкие мембраны – раствор ионообменника или «нейтрального переносчика» в органическом растворителе, удерживаемый на пористом полимере. Органический растворитель влияет на свойства электрода.

Современные конструкции подобных электродов (рисунок 1.6) выполняют на основе пластифицированных мембран, состоящих из полимерной матрицы, пластификатора, ионообменника и селективного детектора, называемых ионофором. Для их изготовления электродно-активное вещество смешивают в определенных пропорциях с органическим растворителем и пластификатором, из полученной пленки вырезают диск нужного диаметра и приклеивают к тефлоновому корпусу.

Одним из лучших электродов подобного типа является К-селективный электрод с мембраной на основе «нейтрального переносчика» валиномицина, который может использоваться для определения калия в присутствии 104-кратного количества натрия [17].

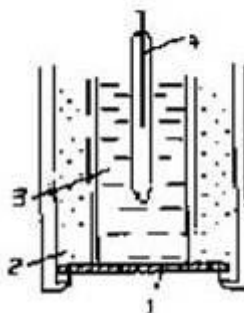


Рисунок 1.6 – Ионоселективный электрод с жидкой мембраной: 1 – мембрана; 2 – ионит; 3 – внутренний стандартный раствор; 4 – внутренний электрод сравнения

1.4.5. Определение активности (концентрации) иона

При проведении потенциометрического анализа различают прямые измерения и метод потенциометрического титрования. При прямых измерениях проводят измерение ЭДС при опускании электродов в анализируемый раствор.

В методе прямой потенциометрии активность или концентрация иона определяется по градуировочному графику.

Зависимость потенциала ионоселективного электрода от активности иона может отклоняться от уравнения Нернста. Приблизённо её можно описать уравнением:

$$E = \text{const} \pm S \lg a_A \quad (1.6)$$

где E – потенциал электрода;

const – постоянная, зависящая от природы мембраны;

S – угловой коэффициент электродной функции, теоретически равный 59,16 мВ/рА для однозарядного иона (положительная для катионов, отрицательная величина для анионов);

a_A – активность исследуемого иона А.

Указанная зависимость позволяет получить линейный градуировочный график в достаточно широком диапазоне активности.

Для построения калибровочного графика используется серия стандартных растворов с известной концентрацией определяемых ионов, которые готовятся путем последовательного разбавления исходного раствора, изготовленного по точной навеске соли определяемого иона.

Далее проводится измерение электродного потенциала при погружении электрода в эти растворы и строится график зависимости в системе координат $E(\text{мВ}) - \ln C$ ионов. Затем проводится измерение потенциала исследуемого раствора и по графику определяется его концентрация.

При потенциометрическом титровании в качестве титранта служит раствор соединения, образующего с анализируемым веществом малорастворимый или устойчивый комплекс. Если применяют ионоселективные электроды, чувствительные к определяемому веществу, то в процессе титрования по мере уменьшения концентрации определяемых ионов ЭДС меняется незначительно и резко изменяется вблизи точки эквивалентности. Если применяют ИСЭ, чувствительные к титранту, то до достижения точки эквивалентности ЭДС меняется незначительно, а дальнейшее появление избытка титранта приводит к резкому увеличению ЭДС [18].

1.5. Перспективы развития и автоматизации потенциометрического метода анализа

До недавнего времени существовало мнение, что нижний предел функционирования мембран ионоселективных электродов лежит в интервале концентраций анализируемых ионов примерно 10^{-5} – 10^{-6} моль/л. Это резко ограничивало практическое применение ионоселективных электродов.

Пересмотр данной концепции привел к определению нескольких подходов, которые позволяют проводить потенциометрические измерения в наномолярном и пикомолярном интервале концентраций.

Использование буферных растворов в составе электрода позволяет уменьшить нижний предел обнаружения ионов. В подобной конструкции электрод заполняется раствором, буферным по отношению к определяемому иону, причем с очень низкой активностью этого иона в буферном растворе. Во внутренний раствор вводится высокая концентрация подходящего мешающего иона. Таким образом, обеспечивается избыток мешающего иона во внутреннем растворе, достаточный для замещения основных ионов в приграничном слое мембраны (с внутренней стороны) мешающими ионами. В результате такого ионообменного замещения вдоль толщины мембраны возникает градиент концентрации основного иона, под действием которого поток этих ионов направляется не во внешний раствор, а во внутренний.

При этом нижний предел обнаружения составляет порядка 10^{-10} моль/л [19].

В случае электродов, обратимых к ионам, активность которых нельзя задать буферными растворами (ионы калия, натрия, различных анионов) для расширения возможностей функционирования в состав внутреннего заполнения электродов предложено вносить ионообменные смолы. Необходимый состав внутреннего раствора поддерживается за счет ионного обмена со смолой, обменная емкость которой занята соответствующими ионами в нужной пропорции [20].

Существует несколько примеров успешного использования ионоселективных электродов для дистанционного анализа водных объектов.

Один из таких методов основан на системе для откачивания воды, связанной с потенциометрической ячейкой, которая включает в себя восемь ИСЭ вместе с электродом сравнения. Потенциометрические измерения и калибровка происходят автономно. При этом вся система размещается на

платформе. Уровни нитратов, аммония, карбоната, кальция и pH эффективно контролируются на разных глубинах исследуемого объекта.

Недостатки системы связаны со временем анализа (т.к. берутся образцы с разной глубины) и использованием большого объема высококонцентрированного раствора KCl в качестве стандартного раствора электродной системы. Частая повторная калибровка электродов ограничивает частоту сбора данных.

Другое устройство включает в себя ионный анализатор, расширенный с помощью ИСЭ на ионы аммония с твердой мембраной. Его конструкция обеспечивает прямой контакт электродов с водяным столбом. Все блоки монтируются в открытой кубической алюминиевой раме, которая может двигаться с постоянной скоростью 5 мм/с, что позволяет достаточно точно измерить концентрацию аммония на разной глубине и проследить её изменение. Устройство может непрерывно работать в течение долгого времени.

В данном устройстве лучше использовать твёрдую мембрану вместо жидкой во избежание проблем при погружении из-за изменения давления. Также это поможет добиться эффективной миниатюризации датчика.

Не все ионы могут быть измерены таким способом (например, фосфаты или следовые значения металлов). Также возникают проблемы измерения в солёной воде из-за большого количества ионов хлора и натрия. Их мешающее влияние не позволяет определять малые концентрации некоторых питательных веществ – нитратов и нитритов [21].

Потенциометрические методы также требуют использования стандартного электрода, стабильность которого во времени особенно важна.

Не все конструкции электродов сравнения применимы для массового производства и использования вне лаборатории.

В последнее время появились различные модификации электродов сравнения.

Использование ИСЭ с буферным раствором иона, концентрация которого относительно стабильна, в качестве эталонного электрода, применима только в немногих случаях, например, когда ион может быть добавлен к образцу в качестве реагента, удерживаемого внутри прибора.

Гидрогели с KCl , используемые в некоторых конструкциях стандартных электродов, могут высыхать, если не хранятся при соответствующих условиях.

Хорошие результаты были получены при использовании гидрофобных ионных жидких гелей, насыщенных $AgCl$, хотя подобные электроды страдают от компонентного вымывания и неустойчивостей вследствие влияния хлорид-ионов. Были подготовлены эталонные электроды на основе оксида металла, но их стабильность зависит от уровня pH. Покрытие мембран ИСЭ оксидом металла или пленкой ионогеля способствовало уменьшению помех в последних двух конструкциях [22].

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Системы электрохимических ячеек

В ходе исследования были проведены эксперименты, в каждом из которых использовались различные электрохимические ячейки.

Схема электрохимической ячейки первого эксперимента приведена на рисунке 2.1. В качестве электрода сравнения использовался стеклянный электрод. Индикаторный электрод представляет собой ионоселективный электрод, чувствительный к ионам NH_4^+ .

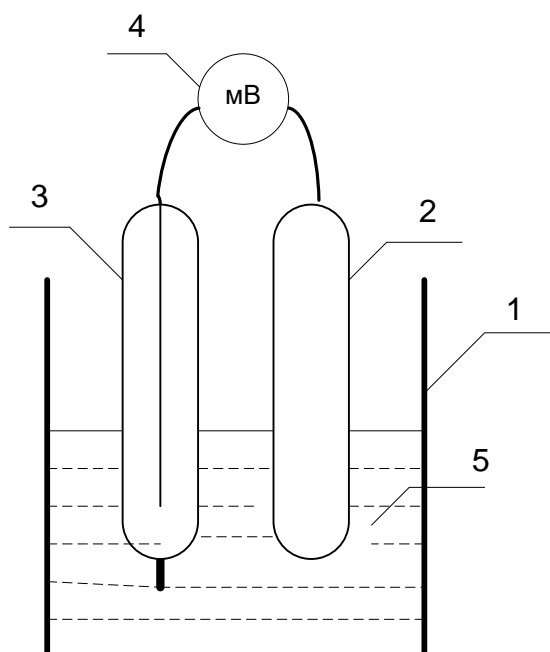


Рисунок 2.1 – Электрохимическая ячейка первого эксперимента (1– электрохимическая ячейка; 2 – ионоселективный электрод; 3 – хлоридсеребряный электрод; 4 – потенциометр; 5 – исследуемый раствор)

Основным недостатком стеклянного электрода является неустойчивость потенциала, вызванная постепенным растворением AgCl с поверхности электрода и высокой поляризующей способностью. Это значительно усложняет процесс автоматизации для определения содержания компонентов в водном объекте. В качестве электрода сравнения предложено использовать второй ионоселективный электрод, опущенный в раствор с постоянной концентрацией ионов аммония.

Во втором эксперименте измерения проводились с двумя ионоселективными электродами (рисунок 2.2), один из которых был опущен в водный раствор со смесью двух форм ионита КУ-2-8 (натриевой и аммонийной). Данная смесь используется для поддержания постоянной концентрации ионов аммония.

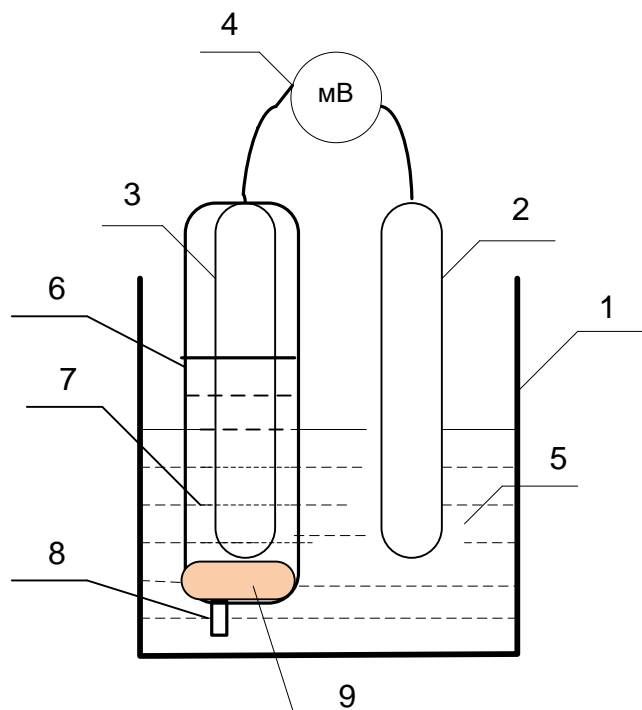


Рисунок 2.2 – Электрохимическая ячейка второго эксперимента (1 – электрохимическая ячейка; 2 – ионоселективный электрод; 3 – ионоселективный электрод; 4 – потенциометр; 5 – исследуемый раствор; 6 – корпус электрода сравнения; 7 – буферная система; 8 – керамическая мембрана; 9 – катионит)

Для перевода катионита в натриевую форму КУ-2-8 был обработан раствором 10%-го едкого натра, а после обработан раствором 3%-го гидрокарбоната натрия. После этого из натриевой формы катионит был переведён в аммонийную форму путём обработки раствором 10%-го хлорида аммония.

Далее была определена концентрация ионов NH_4^+ в аммонийной форме катионита. Для её уменьшения до минимального значения катионит промывался дистиллированной водой.

После достижения необходимой концентрации ионов аммония в катионите были проведены измерения с его использованием.

2.2. Измерительные устройства

Измерение градуировочных характеристик исследуемых систем проводилось с помощью учебно-лабораторного комплекса «Химия» (рисунок 2.3) и модуля «Электрохимия» (рисунок 2.4).

Комплекс состоит из измерительных ячеек с соответствующими датчиками, которые могут быть объединены в установки, универсального измерительного блока с контроллером, персонального компьютера и программного обеспечения.

Комплекс включает в себя термостат, нагреватель, штатив (с мешалкой), ячейку для измерения давления, установку для построения кривых охлаждения, электрохимические ячейки двух типов, набор электродов. Универсальный измерительный блок производит управление всеми перечисленными устройствами, имеет встроенный источник тока и напряжения и позволяет измерять температуру, давление, разность потенциалов, силу тока, сопротивление и рН (с помощью стеклянного электрода). Управление комплексом осуществляется с персонального компьютера.

Модуль «Электрохимия» включает в себя:

- две ячейки со штативами;
- две регулируемые встроенные мешалки;
- входы для 3-х термодатчиков;
- два входа потенциометра;
- вход для измерения тока или активной проводимости;
- выход источника постоянного тока или потенциала.



Рисунок 2.3 – Универсальный контроллер



Рисунок 2.4 – Модуль «Электрохимия»

Для изучения влияния температуры на разность потенциалов использовался термостат, собранный в лаборатории на кафедре ЭБЖ ТПУ.

2.3. Ионоселективные электроды

Для проведения измерений в качестве ионоселективного электрода применялся электрод ЭЛИТ-051 – твёрдоконтактный аммоний-селективный электрод с ПВХ-мембраной.

Подготовка ионоселективного электрода к работе осуществляется следующим образом:

1. Перед началом работы с ионоселективным электродом необходимо убедиться в отсутствии у него механических повреждений, обратив особое внимание на целостность мембраны и чистоту ее поверхности.

2. Поместить электрод при комнатной температуре в раствор NH_4Cl концентрации 10^{-2} моль/дм³, предварительно сняв с мембраны защитный колпачок, и выдержать его в растворе не менее 24 часов.

3. Промыть погружаемую часть электрода дистиллированной водой.

Между измерениями электрод выдерживается в растворе NH_4Cl концентрации 10^{-3} моль/дм³, при длительных перерывах в работе электрод хранится сухим, закрытым защитным колпачком.

2.4. Приготовление градуировочных растворов

Исходный раствор с концентрацией ионов аммония, равной 0,1 моль/л, был приготовлен из навески хлорида аммония массой 0,535 г, разведённой в колбе на 100 мл. Анализируемые растворы были приготовлены путем последовательного десятикратного разведения основного стандартного раствора. В результате было получено четыре градуировочных раствора с концентрациями ионов аммония 0,0001, 0,001, 0,01 и 0,1 моль/л.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При мониторинге сточных вод содержание ионов аммония не должно превышать предельно допустимые концентрации в зависимости от категории водоема.

В таблице 3.1 указаны предельно допустимые концентрации аммония и диапазоны концентраций, выбранные для исследования.

Таблица 3.1 – Предельно-допустимые концентрации и диапазон определения концентраций ионов аммония

Диапазон определяемых концентраций аммония, мг/дм ³	Норматив ПДК для вод рыбохозяйственного назначения (Приказ Министерства сельского хозяйства Российской Федерации от 13.12.2016 г. № 552 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения»), мг/дм ³	Норматив ПДК для вод хозяйственно-бытового назначения (ГН 2.1.5.1315-03) мг/дм ³
1,8–1800	0,5	1,5

Соответствие концентраций аммония в моль/дм³ и мг/дм³ показано в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Соответствие концентраций

C, моль/дм ³	C, мг/дм ³
10 ⁻¹	1800

10^{-2}	180
10^{-3}	18
10^{-4}	1,8

Для подтверждения, что в используемой буферной системе на основе ионита создается постоянная концентрация ионов аммония, с помощью хлоридсеребряного электрода измерялась концентрация данных ионов в промывных водах. Как видно из таблицы 3.3, необходимо 2 недели, чтобы установилось постоянное значение потенциала и, следовательно, концентрация ионов аммония на уровне 0,0000635 моль/дм³.

Таблица 3.3 – Концентрация ионов аммония в буферной системе

Дата	Е, В	С, моль/дм ³
23.10.17	0,3456	$1,12 \cdot 10^{-4}$
25.10.17	0,3273	$4,47 \cdot 10^{-5}$
27.10.17	0,3270	$4,47 \cdot 10^{-5}$
30.10.17	0,3394	$8,31 \cdot 10^{-5}$
01.11.17	0,3346	$6,35 \cdot 10^{-5}$
03.11.17	0,3344	$6,35 \cdot 10^{-5}$

Для определения работоспособности исследуемых систем были измерены градуировочные характеристики для концентраций ионов аммония 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} моль/дм³. Измерения повторялись в течение четырех недель.

Из рисунков 3.1 и 3.2 видно, что линейность градуировочного графика наблюдается во всем диапазоне исследуемых концентраций, стабильность систем удовлетворительна.

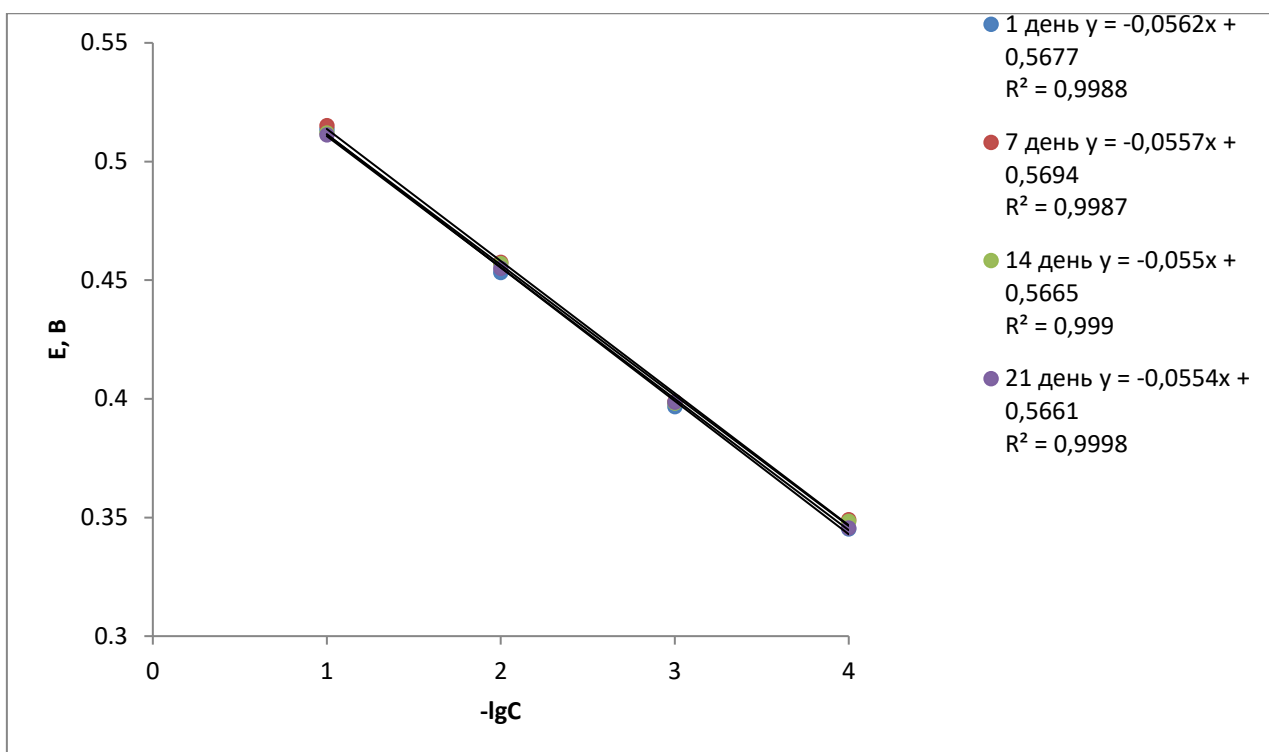


Рисунок 3.1 – Градуировочная характеристика системы №1

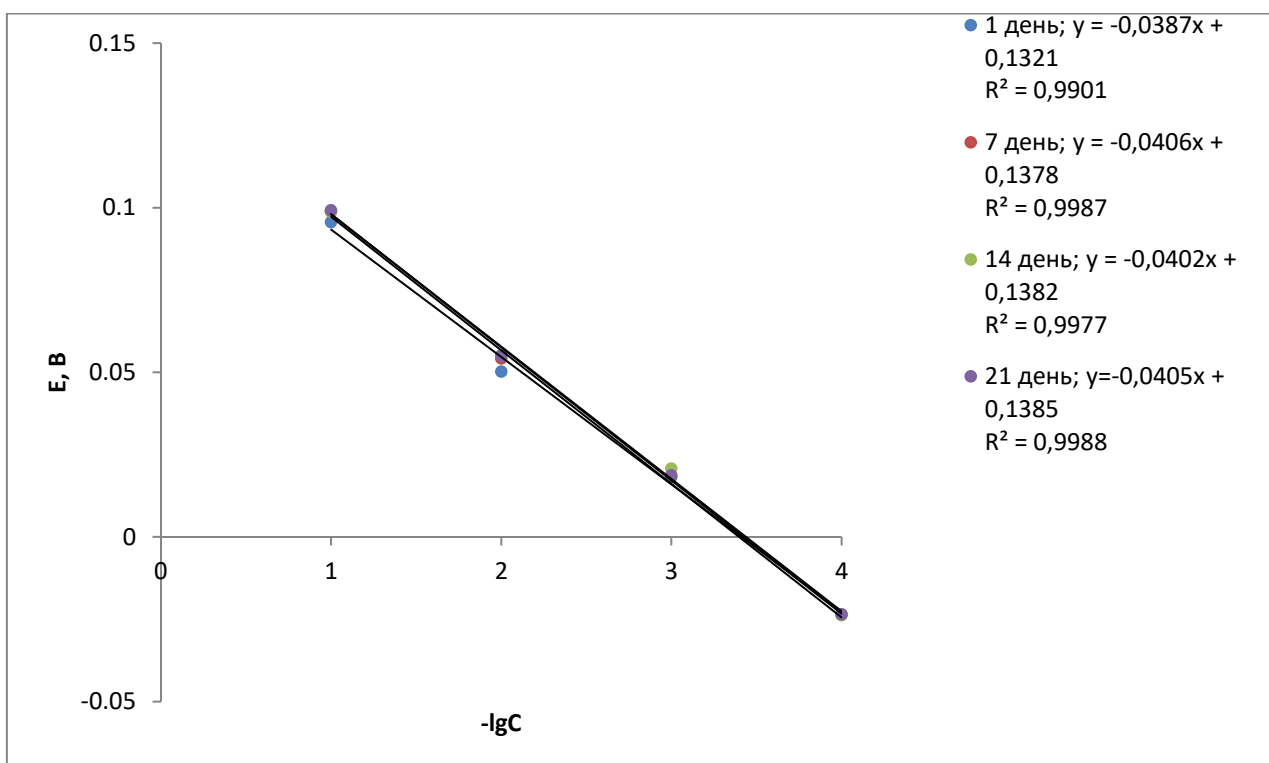


Рисунок 3.2 – Градуировочная характеристика системы №2

В работе изучена стабильность работы системы из ионоселективных электродов в течение 12 часов (рисунки 3.3, 3.4). Используя метод карт контроля качества, получили рисунки 3.5 и 3.6. Как видно из рисунков 3.5, 3.6, постоянное значение потенциала с погрешностью, не превышающей

величину 3σ , достигается после 8 часов работы устройства. Таким образом, градуировочная характеристика для изученной системы в случае ее использования в автоматизированных комплексах должна быть снята после установления постоянного значения потенциала.

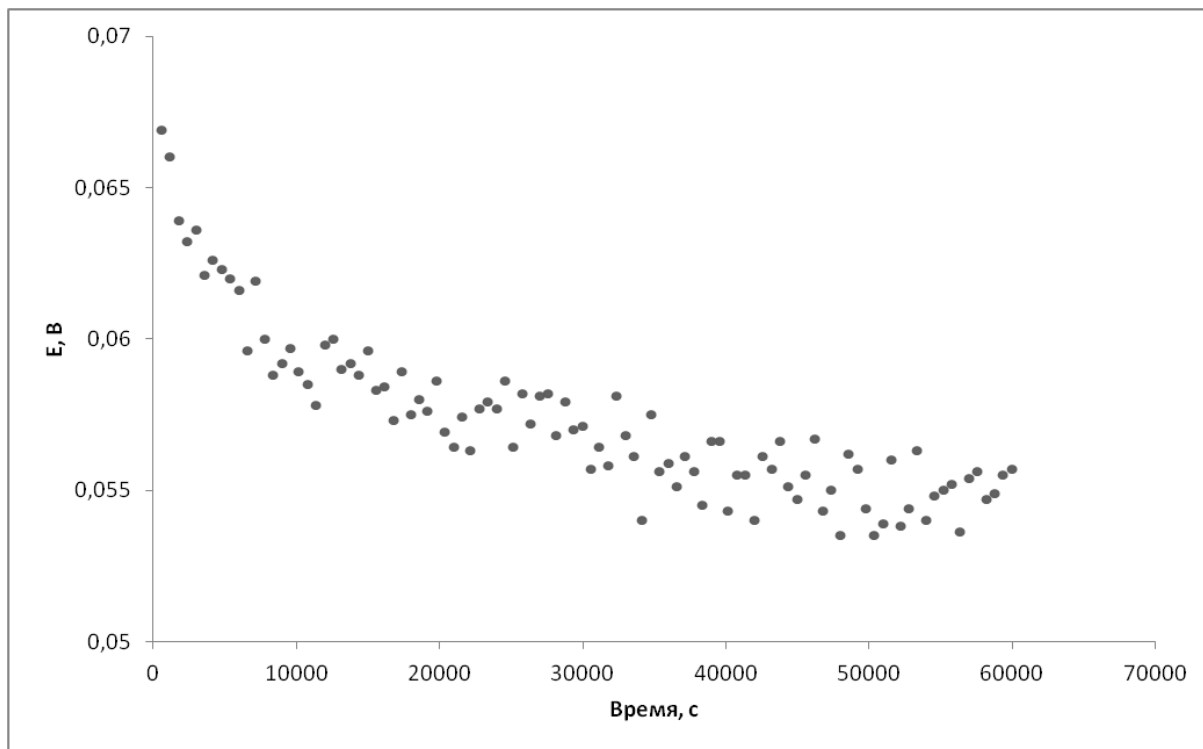


Рисунок 3.3 – Определение стабильности работы системы №2 (концентрация ионов аммония 0,001 моль/л)

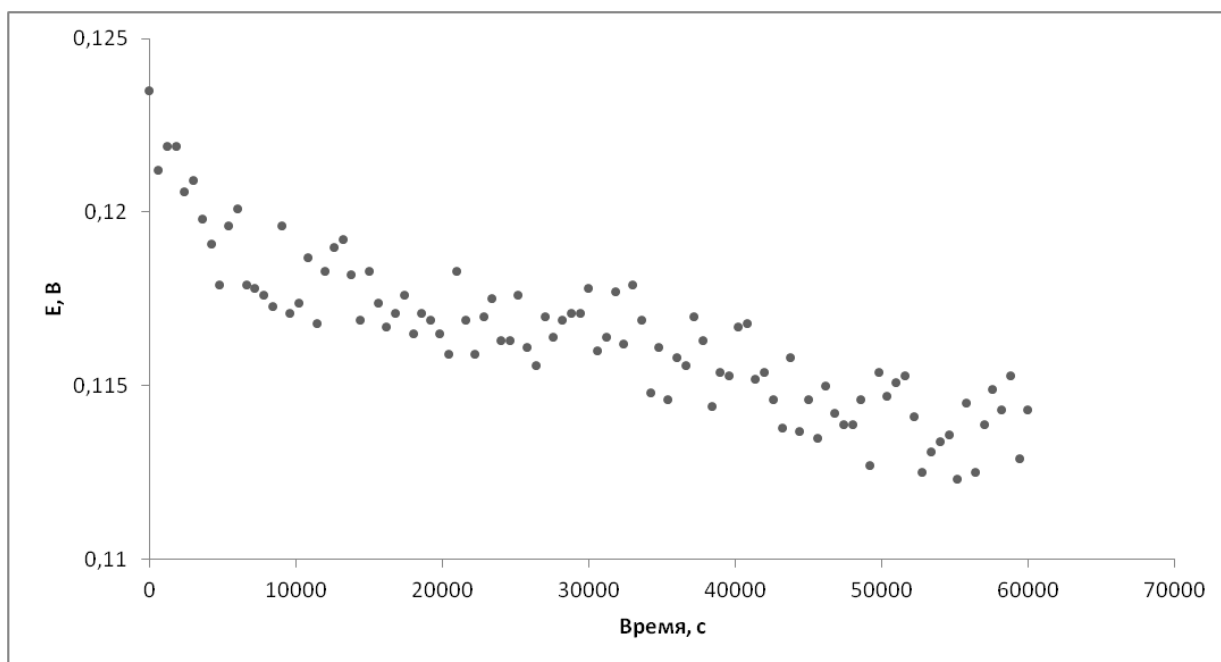


Рисунок 3.4 – Определение стабильности работы системы №2 (концентрация ионов аммония 0,1 моль/л)

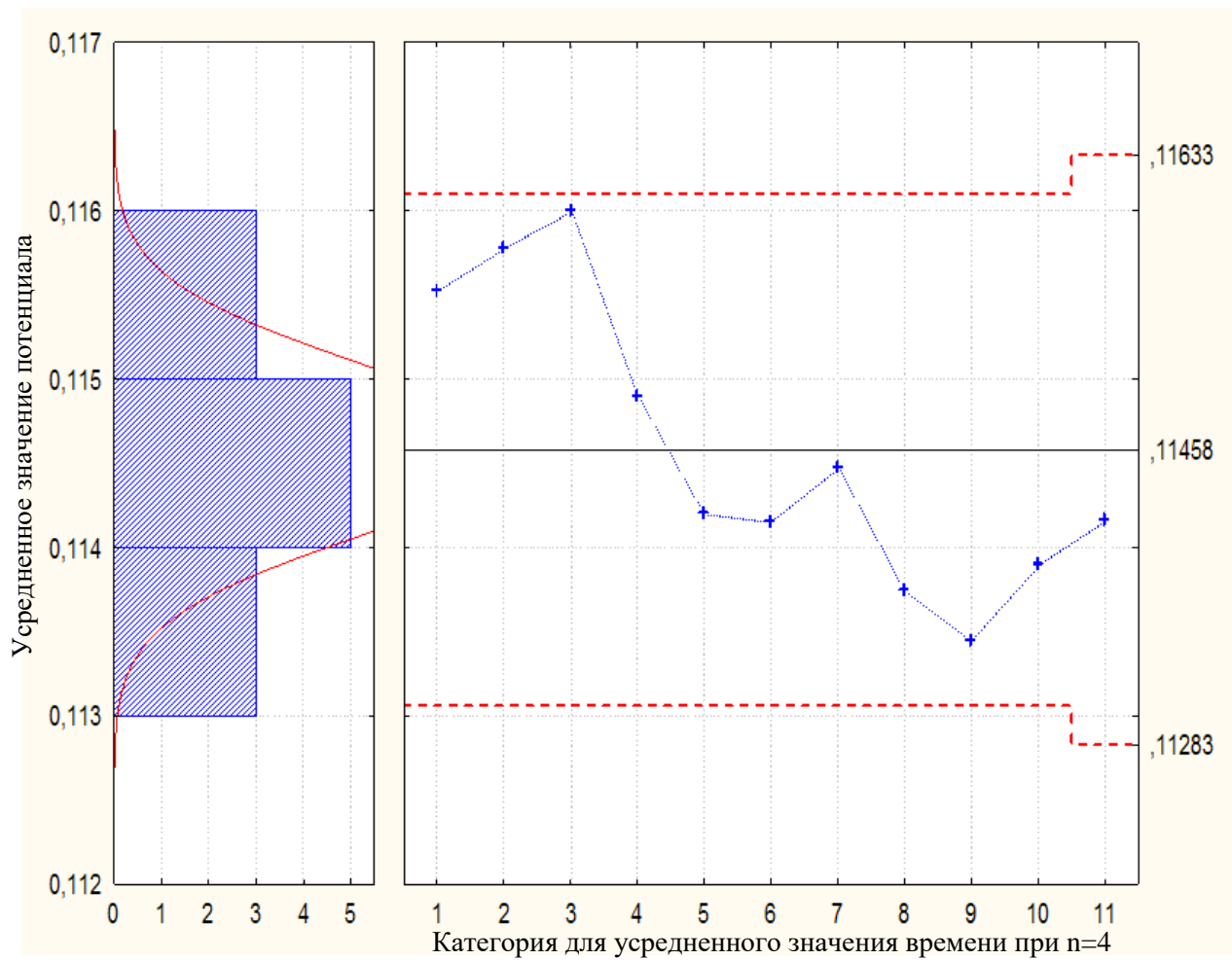


Рисунок 3.5 – Распределение значения потенциала (концентрация ионов аммония 0,1 моль/л)

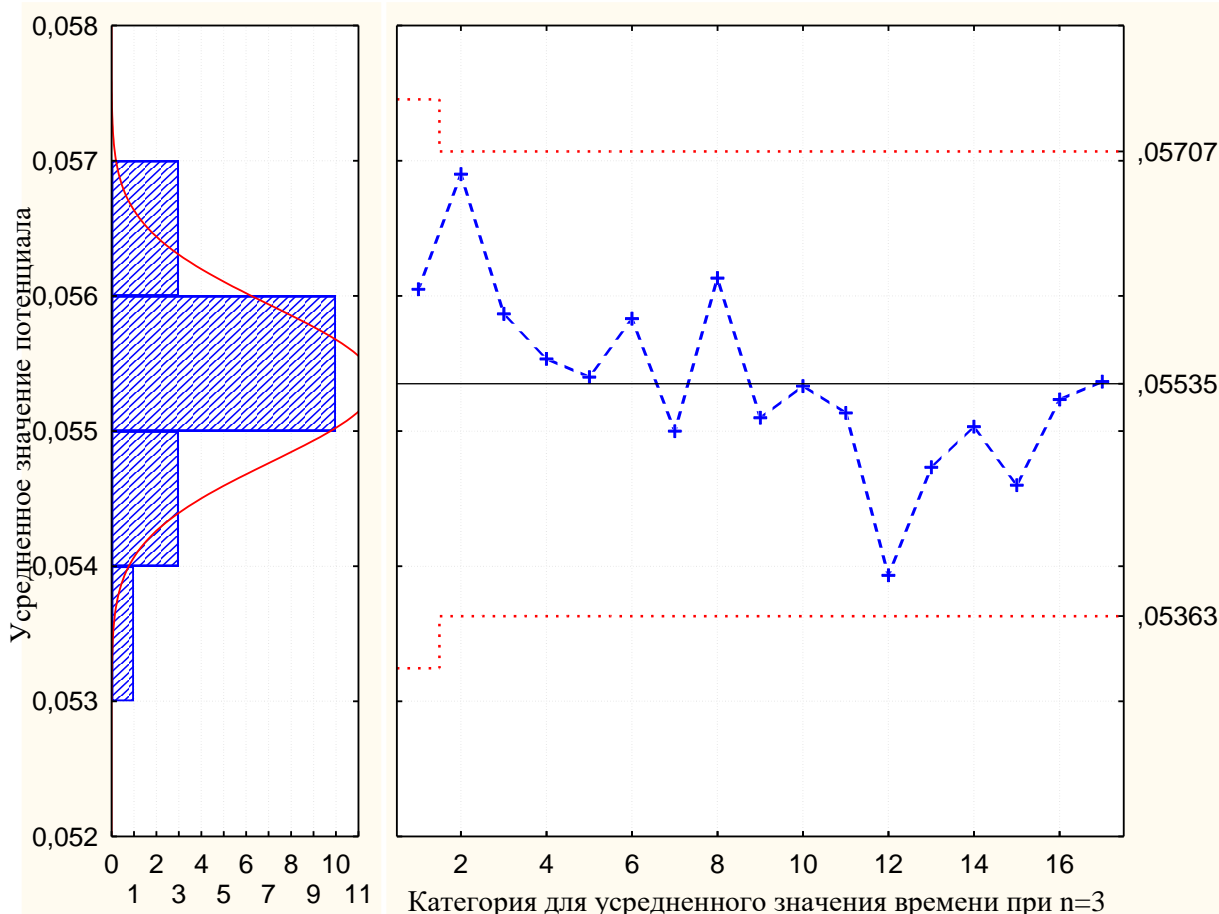


Рисунок 3.6 – Распределение значения потенциала (концентрация ионов аммония 0,001 моль/л)

Для изучения влияния температуры на разность потенциалов исследуемой системы растворы, содержащие от 10^{-1} до 10^{-4} моль/дм³ ионов NH_4^+ , постепенно нагревались от 10 °С до 40 °С в термостате, собранном в лаборатории на кафедре ЭБЖ ТПУ, и измерялась разность потенциалов.

Потенциометрия основана на измерении разности электродных потенциалов, возникающей на границе электрод–электролит.

$$E = E_1 - E_2, \quad (3.1)$$

где 1 – рабочий электрод, 2 – электрод сравнения.

Потенциал электрода E связан с активностью и концентрацией веществ, участвующих в электродном процессе, уравнением Нернста:

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln C_{\text{NH}_4^+} \quad (3.2)$$

Для исследуемой системы уравнение будет выглядеть следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_1^0 + \frac{RT}{zF} \ln C_{NH_4^+} - E_2 = const + \frac{RT}{zF} \ln C_{NH_4^+} = \\ &= const + 2,3 \frac{RT}{zF} \lg C_{NH_4^+} \end{aligned} \quad (3.3)$$

При изучении зависимости влияния температуры на определение концентрации ионов аммония уравнение примет вид:

$$\Delta E = const + \frac{2,3R \lg C_{NH_4^+}}{zF} T \quad (3.4)$$

Угол наклона в уравнении 3.3, то есть коэффициент b , будет зависеть от температуры:

$$b = 2,3 \cdot \frac{RT}{zF} = 2 \cdot 10^{-4} T \quad (3.5)$$

Таким образом, из уравнения 3.5 видно, что наклон градуировочного графика зависит от температуры.

На рисунке 3.7 представлена зависимость потенциала от температуры при разных концентрациях. Полученные экспериментальные зависимости удовлетворительно совпадают с теоретическим уравнением 3.4.

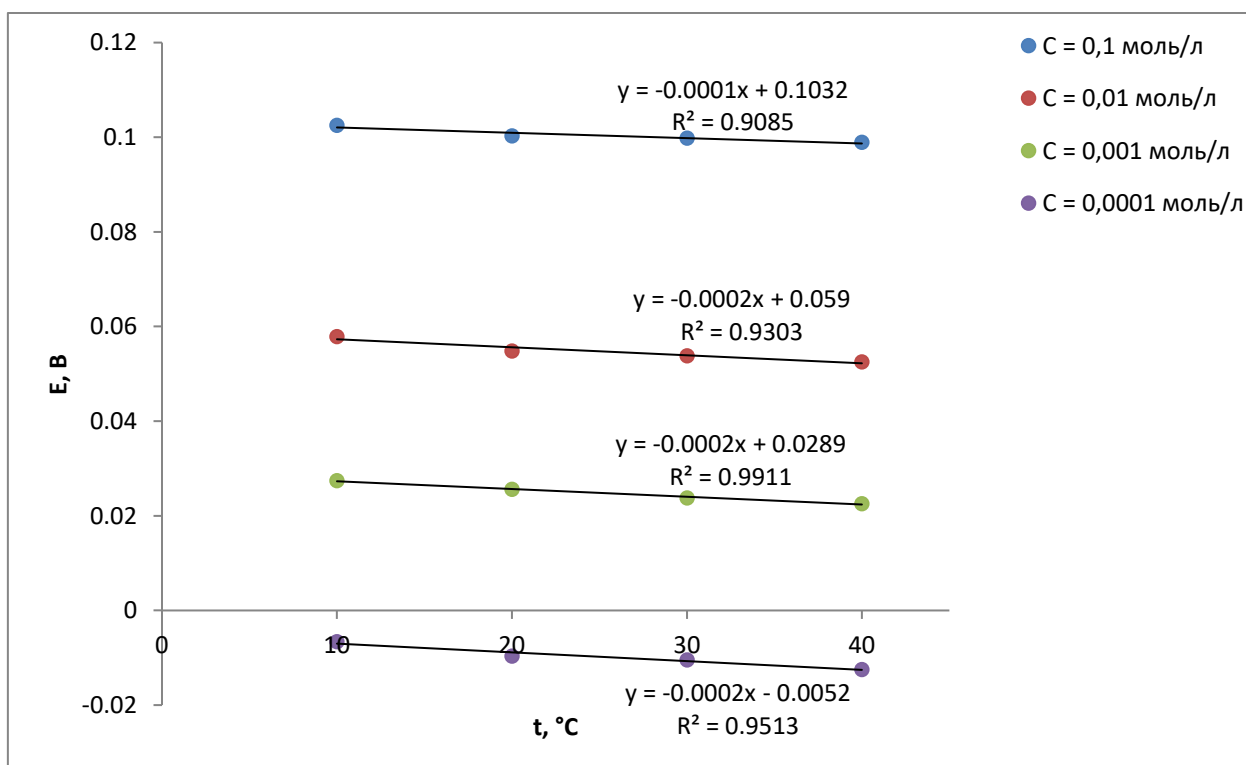


Рисунок 3.7 – Зависимость потенциала от температуры (система №2)

На рисунке 3.8 представлена зависимость угла наклона градуировочного графика от температуры. Наклон графика отличается от

теоретического, что, вероятно, связано с погрешностью эксперимента. Полученную зависимость можно использовать для учета влияния температуры на показания датчика в программной части проектируемой автоматизированной системы контроля содержания ионов аммония.

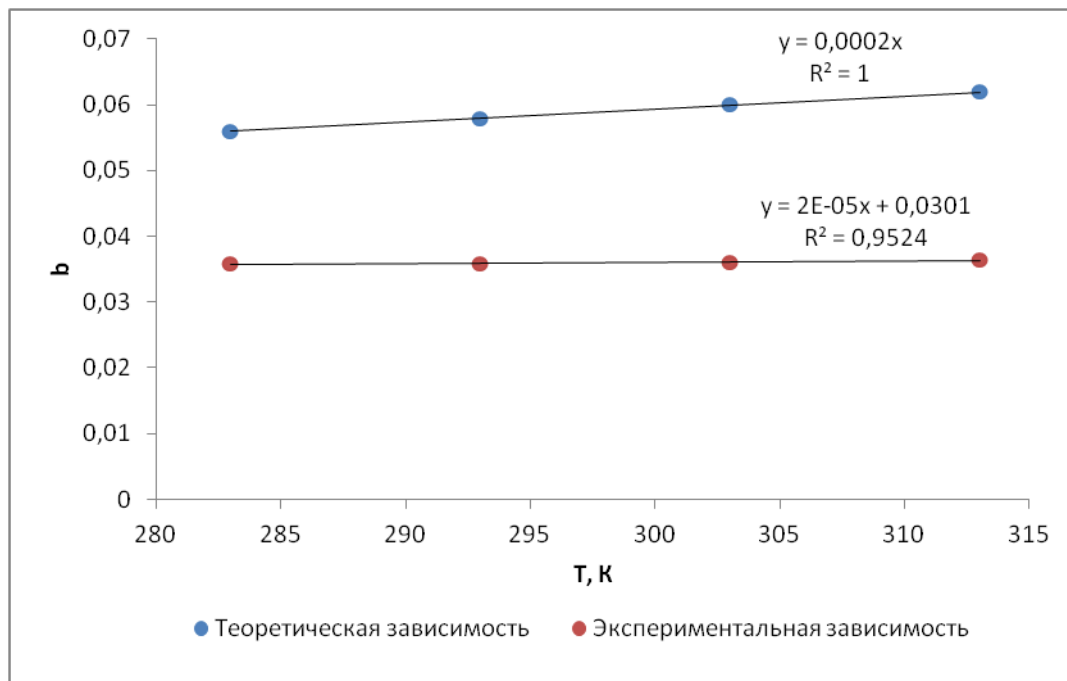


Рисунок 3.8 – Зависимость коэффициента угла наклона от температуры системы №2

4. СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ

4.1. Введение

Азотосодержащие вещества почти всегда присутствуют во всех водах, включая подземные, и свидетельствуют о наличии в воде органического вещества животного происхождения. Источниками поступления иона аммония могут быть сточные производственные и хозяйственно-бытовые воды.

Цель данной работы – разработать измерительный датчик для автоматизированного потенциометрического контроля содержания ионов аммония в сточных водах. При реализации метода ионометрии в автоматическом режиме необходимо решить следующие задачи: разработать конструкцию ионометрического датчика, исследовать его стабильность и определить влияние мешающих факторов.

Система разрабатывается для аналитической лаборатории, занимающейся дистанционным мониторингом вод. Основные элементы производственного процесса, формирующие опасные и вредные факторы, которым может подвергаться лаборант, представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Опасные и вредные факторы при эксплуатации измерительного устройства

Источник фактора, наименование видов работ	Факторы (по ГОСТ 12.0.003-74)		Нормативные документы
	Вредные	Опасные	
Калибровка прибора	1. Химические 2. Отклонение показателей микроклимата 3. Повышенный уровень шума	1. Воздействие электрического тока	1. ГОСТ Р 12.1.019-2009 2. ГОСТ 12.0.003-74 3. СанПиН 2.2.4.548-96 4. ГОСТ 12.1.003-83

4.2. Производственная безопасность

4.2.1. Химические факторы

Химические вредные факторы могут вызывать острые и хронические отравления сотрудников, поэтому уменьшение их влияния на работников особенно важно.

В зависимости от воздействия на человеческий организм химические факторы могут быть:

- токсичными;
- раздражающими;
- сенсibiliзирующими;
- канцерогенными;
- мутагенными;
- влияющими на репродуктивную функцию [23].

Источником вредных химических факторов в лаборатории может быть используемый реактив, приведенный в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Используемый химический реактив

№ п/п	Наименование вещества	ПДК, мг/м ³	Класс опасности
1.	Хлорид аммония, NH ₄ Cl	10	3

Описанное в таблице вещество относится к 3 классу опасности (умеренно опасное) [24]. Хлорид аммония может вызывать раздражение и покраснение кожи и глаз, при вдыхании – раздражение дыхательных путей.

При работе с данным химическим реагентом необходимо соблюдать правила безопасности:

- работать с химическим веществом под вытяжным шкафом;
- использовать халаты, перчатки, очки;
- не есть на рабочем месте, избегать попадания химических реагентов в организм.

4.2.2. Отклонение показателей микроклимата

Микроклимат производственных помещений – климат внутренней среды этих помещений, который определяется действующими на организм человека сочетаниями температуры, влажности и скорости движения воздуха, а также интенсивности теплового излучения от нагретых поверхностей.

Для создания благоприятных условий работы, соответствующих физиологическим потребностям человеческого организма, санитарные нормы устанавливают оптимальные и допустимые метеорологические условия в рабочей зоне помещения. Рабочая зона ограничивается высотой 2,2 м над уровнем пола, где находится рабочее место. При этом нормируются: температура, относительная влажность и скорость движения воздуха.

Указанные параметры – каждый в отдельности и в совокупности – оказывают значительное влияние на работоспособность человека, его самочувствие и здоровье. При определенных их значениях человек испытывает состояние теплового комфорта, что способствует повышению производительности труда, предупреждению простудных заболеваний. И, наоборот, неблагоприятные значения микроклиматических показателей могут стать причиной снижения производственных показателей в работе, привести к таким заболеваниям работающих как различные формы простуды, радикулит, хронический бронхит, тонзиллит и др. [25].

Работа, производимая лаборантом, относится к категории 1б.

Оптимальные параметры микроклимата на рабочем месте должны составлять в теплое время года 22–24°С, относительная влажность воздуха 40–60%, скорость движения воздуха 0,1 м/с; в холодное время года – 21–23°С, влажность воздуха 40–60%, скорость движения воздуха 0,1 м/с.

Допустимые параметры на рабочем месте в теплый период: температура (диапазон ниже оптимальных величин) 20,0–21,9°С, температура (диапазон выше оптимальных величин) 24,1–28°С;

относительная влажность воздуха 15–75%; скорость движения воздуха 0,1–0,3 м/с.

Допустимые параметры на рабочем месте в холодный период: температура (диапазон ниже оптимальных величин) 19,0–20,9°C, температура (диапазон выше оптимальных величин) 23,1–24°C; относительная влажность воздуха 15–75%; скорость движения воздуха 0,1–0,2 м/с [26].

Оптимальные условия поддерживаются системой отопления и естественной вентиляцией.

4.2.3. Повышенный уровень шума

Шум – это любые нежелательные для человека звуки, мешающие труду или отдыху и создающие акустический дискомфорт.

Длительное воздействие шума может привести к ухудшению слуха, в отдельных случаях – к глухоте. Шумовое загрязнение среды на рабочем месте неблагоприятно воздействует на работающих: происходит снижение внимания, увеличивается расход энергии при одинаковой физической нагрузке, замедляется скорость психических реакций и т.п. Эти факторы приводят к снижению производительности труда и качеству выполняемой работы, а также развитию профессиональных заболеваний.

Источниками шума в лаборатории могут являться:

- термостат;
- персональный компьютер.

Уровень шума в лаборатории не выходит за допустимый уровень шума, который составляет 75 дБА для лабораторий [27].

Мероприятия по устранению шума: соблюдение режим труда и отдыха.

4.2.4. Воздействие электрического тока

Действие электрического тока на живую ткань носит различный и своеобразный характер. При прохождении через организм человека ток производит термическое, электролитическое, механическое и биологическое действия.

Допустимым считается ток, при котором человек может самостоятельно освободиться от электрической цепи. Его величина зависит от скорости прохождения тока через тело человека: при длительности действия более 10 с – 2 мА, при 10 с и менее – 6 мА.

Переменный ток опаснее постоянного, однако, при высоком напряжении (более 500 В) опаснее постоянный ток. Неблагоприятный микроклимат (повышенная температура, влажность) увеличивает опасность поражения током, так как влага понижает сопротивление кожных покровов.

С целью предупреждения поражений электрическим током к работе должны допускаться только лица, хорошо изучившие основные правила по технике безопасности. Все помещения лаборатории должны соответствовать требованиям безопасности при работе с электроустановками. Все электрооборудование с напряжением свыше 36 В, а также оборудование и механизмы, которые могут оказаться под напряжением, должны быть надежно заземлены.

Источниками электрического тока в лаборатории являются розетки и распределительный щит.

Аналитическая лаборатория относится к помещениям без повышенной опасности поражения людей электрическим током – это сухие, беспыльные помещения с нормальной температурой воздуха и с изолирующими полами, которые характеризуются отсутствием условий, создающих повышенную или особую опасность.

В целях безопасности сотрудникам запрещено самостоятельно проводить ремонт розеток, осматривать распределительный щит, пренебрегать техникой безопасности.

В целях предотвращения электротравматизма запрещается:

- работать на неисправных электрических приборах и установках;
- перегружать электросеть;
- переносить и оставлять без надзора включенные электроприборы;
- работать вблизи открытых частей электроустановок, прикасаться к ним;
- загромождать подходы к электрическим устройствам.

При эксплуатации электроустановок необходимо использование знаков безопасности и предупредительных плакатов и надписей [28].

4.3. Экологическая безопасность

4.3.1. Анализ воздействия объекта на атмосферу

Все анализы проводятся в вытяжном шкафу. Вещества, выделяющиеся в ходе химических реакций, направляются в общий трубопровод и выбрасываются в окружающую среду. На границе санитарно-защитной зоны нет превышения ПДК загрязняющих веществ.

4.3.2. Анализ воздействия объекта на гидросферу

При выполнении химических анализов образуются жидкие отходы, в которых присутствуют ионы аммония. Также жидкие отходы возникают при промывке лабораторной посуды.

Жидкие опасные отходы сливаются в отдельный слив в специальные контейнеры и вывозятся на очистные сооружения.

4.3.3. Анализ воздействия объекта на литосферу

В процессе работы в лаборатории образуются твердые отходы 5 класса опасности: стекло, бумага, изделия из ткани. Отходы собираются в контейнеры и вывозятся на полигон твердых бытовых отходов. Макулатура собирается отдельно и сдается в приемные пункты.

4.4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях

К наиболее вероятным чрезвычайным ситуациям в химической лаборатории относятся:

- пожар,
- затопление,
- чрезвычайные ситуации, связанные с биологическими или химическими материалами.

Пожары представляют большую опасность для людей и причиняют огромный материальный ущерб. Поэтому вопросы обеспечения пожарной и взрывной безопасности имеют государственное значение.

Классификация зданий, сооружений, строений и помещений по пожарной и взрывопожарной опасности проводится для выработки требований к устройствам пожарной сигнализации, оснащению средствами пожаротушения и установлению правил пожарной безопасности.

Лабораторные помещения относятся к классу Ф5.1. (производственные здания, сооружения, производственные и лабораторные помещения, мастерские) [29].

Работа по предупреждению пожаров включает:

- пожарно-техническое обследование с целью выявить истинное состояние пожаробезопасной системы объектов в целом и отдельных их частей представителями пожарного надзора с последующим вручением предписаний и приказов;
- контроль своевременного исполнения предназначенных для объекта мероприятий;
- постоянный контроль над выполнением противопожарных работ;
- проверку исправности первичных средств пожаротушения;
- установку систем пожарной автоматики;
- проведение учебных работ с персоналом организации для определения времени эвакуации людей при пожаре.

Независимо от должности, на которую принимается сотрудник, он обязан пройти противопожарный инструктаж.

В случае возгорания должна сразу же сработать система пожарной сигнализации, за которой следует регламентированная система мероприятий.

Для локализации или ликвидации возгорания на начальной стадии используются первичные средства пожаротушения – огнетушители. Первичные средства пожаротушения применяются до прибытия пожарной команды.

Для тушения электроустановок, находящихся под напряжением, применяют углекислотные огнетушащие средства. Для тушения возгораний вследствие химической реакции применяют порошковые огнетушащие средства [30].

Система эвакуации должна давать людям возможность выхода в безопасную зону во время пожара. Она должна обеспечивать непрерывный ничем не перекрываемый путь выхода из любого места здания на улицу и предусматривать специальные легко открывающиеся дверные запоры, горизонтальные выходы, междуэтажные лестницы, дымонепроницаемые шахты, пожарные лестницы, эскалаторы, горизонтальные пассажирские транспортеры, лифты, окна, эвакуационное освещение и выходные знаки.

Эвакуационное освещение должно способствовать ускорению эвакуации. Нормативами регламентируются освещенность у дверей и расположение светильников. В некоторых случаях должно предусматриваться аварийное освещение с питанием от автономного электрогенератора или аккумуляторной батареи. Кроме того, в некоторых случаях обязательна установка светящихся надписей «ВЫХОД».

4.5. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

К работе в химических лабораториях допускаются лица в возрасте не моложе 18 лет, прошедшие инструктаж по охране труда, медицинский

осмотр и не имеющие противопоказаний по состоянию здоровья. Лица, допущенные к работе в лаборатории, должны соблюдать правила внутреннего трудового распорядка, расписание учебных занятий, установленные режимы труда и отдыха.

Охрана труда является неотъемлемой частью в абсолютно любой сфере трудовой деятельности. Это четкие инструкции и правила, соблюдение которых влияет на здоровье всех служащих и рабочих, а также на продуктивность производства. Определенные инструкции по охране труда варьируются в зависимости от направления и особенностей производства. Все пункты инструкций предусмотрены законодательно и обязательны к выполнению. Лица, допустившие невыполнение или нарушение инструкций по охране труда, привлекаются к дисциплинарной ответственности в соответствии с правилами внутреннего трудового распорядка и, при необходимости, подвергаются внеочередной проверке знаний и норм и правил охраны труда [31].

В соответствии со ст. 91 гл. 15 раздела IV ТК РФ нормальная продолжительность рабочего времени не может превышать 40 часов в неделю. Согласно ст. 100 гл. 16 раздела IV ТК РФ режим рабочего времени должен предусматривать продолжительность рабочей недели (шестидневная с одним выходным днем).

Руководствуясь трудовым законодательством, режим труда и отдыха предусматривают с учетом специфики труда всех работающих, в первую очередь обеспечивают оптимальные режимы работающих, с повышением физическими и нервно-эмоциональными нагрузками, в условиях монотонности и с воздействием опасных и вредных производственных факторов.

На основании ст. 217 гл. 35 раздела X в целях обеспечения соблюдения требований охраны труда осуществления контроля за их выполнением в каждой организации, осуществляющей производственную деятельность, с численностью более 100 работников создается служба

охраны труда или вводится должность специалиста по охране труда, имеющего соответствующую подготовку или опыт работы в этой области.

Федеральный государственный надзор труда осуществляется Федеральной инспекцией труда, состоящей из Федеральной службы по труду и занятости и ее территориальных органов (государственных инспекций труда) в соответствии с ратифицированными Российской Федерацией конвенциями Международной организации труда по вопросам инспекции труда, Трудовым кодексом Российской Федерации, другими федеральными законами и иными решениями Правительства Российской Федерации.

Статья 212 гл. 34 раздела X ТК РФ обязывает работодателя обеспечить применение средств индивидуальной и коллективной защиты на рабочем месте. Согласно Постановлению Минтруда РФ лаборант химического анализа на рабочем месте должен иметь халат хлопчатобумажный, перчатки резиновые и респиратор.

Перед тем, как приступить к работе в химической лаборатории, необходимо пройти инструктажи. Прохождение инструктажа отмечается в лабораторном журнале по технике безопасности. Ответственность за это несет руководитель лаборатории.

Все химические реактивы следует хранить только в соответствующей таре с подписанными этикетками. Запрещается хранить растворы щелочей и кислот в тонкостенной стеклянной посуде. Лаборатория должна быть оборудована вытяжным шкафом для хранения кислот, щелочей и проведения опытов с ЛВЖ и ГЖ.

В лаборатории имеется медицинская аптечка с набором необходимых медикаментов и перевязочных средств.

Перед началом работы должна быть приведена в действие приточно-вытяжная вентиляция, необходимо надеть спецодежду.

Во время работы в лаборатории необходимо соблюдать чистоту, порядок и правила техники безопасности, так как беспорядочность, поспешность в работе могут привести к несчастным случаям.

Нельзя нагревать пробирку с растворами реагирующих веществ на сильном пламени, т.к. при этом жидкость выбрасывается из пробирки, что ведет к потере исследуемого вещества.

После окончания работы в лаборатории необходимо привести в порядок рабочее место, убрать все химреактивы в шкафы [32].

В учебно-научно-исследовательских лабораториях разрешается работать не более 8 часов, при этом каждые 45–50 минут работы необходимо делать перерыв не менее 15 минут и после 4 часов работы обеденный перерыв не менее 1 часа.

5. ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ

5.1. Введение

Азотосодержащие вещества почти всегда присутствуют во всех водах, включая подземные, и свидетельствуют о наличии в воде органического вещества животного происхождения. Источниками поступления иона аммония могут быть сточные производственные и хозяйственно-бытовые воды.

Цель данной работы – разработать измерительный датчик для автоматизированного потенциометрического контроля содержания ионов аммония в сточных водах. При реализации метода ионометрии в автоматическом режиме необходимо решить следующие задачи: разработать конструкцию ионометрического датчика, исследовать его стабильность и определить влияние мешающих факторов.

5.2. Потенциальные потребители результатов исследования

Система разрабатывается для аналитической лаборатории, занимающейся дистанционным мониторингом вод.

Потенциальными потребителями результатов исследования выступают производственные учреждения, на которых требуется постоянный контроль концентраций вредных веществ в сточных водах. К таким организациям относятся:

1. службы мониторинга вод;
2. очистные сооружения;
3. промышленные предприятия.

В таблице 5.1 приведена карта сегментирования рынка по следующим критериям: время проведения анализа и вид мониторинга.

Таблица 5.1 – Карта сегментирования рынка

		Вид мониторинга		
		Отбор проб вручную и анализ в лаборатории	Отбор проб вручную и анализ экспрестестом	Автоматический контроль без отбора проб вручную
Время проведения анализа	Менее 1 минуты			
	До 5 минут			
	До 30 минут			

	Службы мониторинга вод
	Очистные сооружения
	Промышленные предприятия

Анализ карты сегментирования рынка показывает, что разработанная система необходима всем видам учреждений. Соответственно, она является наиболее перспективной разработкой.

5.3. Технология QuaD

Для определения перспективности новой разработки на рынке необходимо определить характеристики, описывающие ее качество и позволяющие принимать решение в области инвестиций в научно-исследовательский проект. Также важно определить преимущества разработанной системы по сравнению с более традиционными методами анализа.

Оценить преимущества разработки и провести сравнительный анализ позволяет технология QuaD (QUality ADvisor), в основе которой лежит нахождение средневзвешенной величины определенных показателей.

Сравнение устройства для автоматизированного мониторинга сточных вод с лабораторным анализом проводится по следующим показателям.

Сравнительные показатели:

1. Отбор проб

При лабораторном анализе отбор проб производится вручную. Образцы воды доставляются в аналитическую лабораторию для дальнейшего исследования.

В случае использования аналитического датчика, установленного в проточную систему, отбор проб не требуется.

2. Транспортировка отобранных аналитических образцов

Этот показатель является крайне важным, поскольку он напрямую связан с качеством проводимых измерений. В случае количественного определения ионов аммония необходимо, чтобы транспортировка занимала минимум времени или была полностью исключена, поскольку ионы аммония неустойчивы в водной среде. В присутствии кислорода они легко подвергаются биохимическому и фотохимическому окислению до нитритов, а затем до нитратов.

Таким образом, с этой позиции использование автоматического устройства более эффективно.

3. Пробоподготовка

Как отмечалось ранее, потенциометрический метод анализа не требует особой пробоподготовки. Доставленные образцы анализируются непосредственно методом градуировочного графика или потенциометрического титрования.

4. Время анализа

Общее время анализа водных образцов в аналитической лаборатории составляет около 30 минут. Автоматический датчик позволяет получить необходимые данные менее чем за 1 минуту.

5. Затраты на реактивы

Для приготовления градуировочных растворов при лабораторном анализе необходимо использовать реактив – хлорид аммония (NH_4Cl). При автоматизированном мониторинге также требуются затраты на реактивы, поскольку существует необходимость использования ионита в буферном растворе.

Ко второй группе относятся показатели оценки качества разработки:

1. Диапазон измеряемых концентраций

Разработанное устройство позволяет определять концентрации ионов аммония выше, в пределах и ниже ПДК.

2. Долговечность

Устройство может работать непрерывно до истощения буферного раствора в системе. После этого необходима замена буферного раствора и калибровка прибора.

3. Простота использования

После калибровки измерительный датчик устанавливается в проточную систему, где происходит измерение необходимых величин.

4. Устойчивость к температурным изменениям

В результатах исследования было показано, что разработанная система устойчива к изменениям температуры анализируемых водных объектов.

5. Стабильность

В работе устройства не наблюдается отклонений значения измеряемой величины в течение долгого времени.

6. Безопасность

При правильной эксплуатации устройства оно не создает ни опасных, ни вредных факторов, потенциально воздействующих на работников.

7. Влияние мешающих факторов

К мешающим факторам следует отнести наличие других ионов в анализируемом водном объекте, которые могут оказывать влияние на результаты измерения. Разработанное устройство отличается высокой селективностью, а воздействие других ионов на измерение не значимо.

В соответствии с технологией QuaD каждый показатель экспертно оценивается по стобальной шкале, где 1 – наиболее слабая позиция, а 100 – наиболее сильная. Веса показателей, которые определяются экспертным путем, в сумме должны составлять 1.

Под номером один взят лабораторный анализ концентрации ионов аммония, под номером два – разработанная автоматизированная система.

Сравнение приведенных характеристик представлено в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Оценочная карта для определения преимуществ разработки и сравнительного анализа

Критерий оценки	Вес критерия	Баллы		Максимальный балл	Относительное значение (3/4)		Средневзвешенное значение (5×2)	
		1	2		1	2	1	2
1	2	3		4	5			
Сравнительные показатели								
1. Отбор проб	0,1	40	100	100	0,4	1	0,04	0,1
2. Транспортировка отобранных аналитических образцов	0,1	40	100	100	0,4	1	0,04	0,1
3. Пробоподготовка	0,05	80	100	100	0,8	1	0,04	0,05
4. Время анализа	0,1	40	100	100	0,4	1	0,04	0,1
5. Затраты на реактивы	0,05	70	80	100	0,7	0,8	0,035	0,04
Показатели оценки качества разработки								
1. Диапазон измеряемых концентраций	0,1	80	80	100	0,8	0,8	0,08	0,08

2. Долговечность	0,1	80	70	100	0,8	0,7	0,08	0,07
3. Простота использования	0,1	70	90	100	0,7	0,9	0,07	0,09
4. Устойчивость к температурным изменениям	0,05	90	90	100	0,9	0,9	0,045	0,045
5. Стабильность	0,1	90	80	100	0,9	0,8	0,09	0,08
6. Безопасность	0,1	80	90	100	0,8	0,9	0,08	0,09
7. Влияние мешающих факторов	0,05	80	90	100	0,8	0,9	0,04	0,045
Итого	1							

Оценка качества и перспективности по технологии QuaD определяется по формуле 5.1:

$$P_{cp} = \sum B_i \cdot B_i \quad (5.1)$$

где P_{cp} – средневзвешенное значение показателя качества и перспективности научной разработки;

B_i – вес показателя (в долях единицы);

B_i – средневзвешенное значение i -го показателя.

Если значение показателя P_{cp} входит в промежуток от 0,1 до 0,08, то разработка считается перспективной. Если от 0,079 до 0,06 – то перспективность разработки выше среднего. Если от 0,059 до 0,04 – то перспективность средняя. Если от 0,039 до 0,02 – то перспективность ниже среднего. Если 0,019 и ниже – то перспективность крайне низкая.

Расчёт средневзвешенного значения показателя качества и перспективности для первого случая:

$$P_{cp}^1 = 0,1 \cdot 0,04 + 0,1 \cdot 0,04 + 0,05 \cdot 0,04 + 0,1 \cdot 0,04 + 0,05 \cdot 0,035 + 0,1 \cdot 0,08 + 0,1 \cdot 0,08 + 0,1 \cdot 0,07 + 0,05 \cdot 0,045 + 0,1 \cdot 0,09 + 0,1 \cdot 0,08 + 0,05 \cdot 0,04 = 0,06$$

Расчёт средневзвешенного значения показателя качества и перспективности для второго случая:

$$\begin{aligned}
\Pi_{\text{ср}}^2 = & 0,1 \cdot 0,1 + 0,1 \cdot 0,1 + 0,05 \cdot 0,05 + 0,1 \cdot 0,1 + 0,05 \cdot 0,04 + 0,1 \cdot 0,08 \\
& + 0,1 \cdot 0,07 + 0,1 \cdot 0,09 + 0,05 \cdot 0,045 + 0,1 \cdot 0,08 + 0,1 \cdot 0,09 \\
& + 0,05 \cdot 0,045 = 0,08
\end{aligned}$$

Сравнение полученных результатов позволяет установить, что разработка автоматизированного датчика может считаться перспективной. Также из расчётов видно, что использование разработанной системы на 33% эффективнее, чем лабораторный анализ концентрации ионов аммония.

5.4. SWOT-анализ

SWOT-анализ представляет собой комплексный анализ разработки. Он проводится в несколько этапов.

Первый этап – описание сильных и слабых сторон разработанного устройства, определение возможностей и угроз для реализации проекта, которые проявились или могут появиться в его внешней среде. Результаты первого этапа SWOT-анализа представлены в табличной форме (таблица 5.3).

Таблица 5.3 – Итоговая матрица SWOT

	Сильные стороны:	Слабые стороны:
	<p>С₁. Автоматический мониторинг концентрации ионов аммония.</p> <p>С₂. Низкая стоимость.</p> <p>С₃. Простота эксплуатации.</p>	<p>Сл₁. Низкая энергоэффективность аккумулятора.</p> <p>Сл₂. Малый срок использования электродов.</p>
Возможности:	Возможности:	Возможности:
<p>В₁. Возможность просмотра значений концентраций ионов аммония в online режиме.</p>	<p>В₁С₁. Совмещение автоматического мониторинга и возможности просмотра в режиме online делают разработку уникальным</p>	<p>В₁Сл₁. Малый период автоматического мониторинга.</p> <p>В₁Сл₂. Малый период автоматического мониторинга.</p>

<p>В₂. Отсутствие аналогов данной системы на рынке дает возможности для роста и развития.</p>	<p>товаром.</p> <p>В₁С₂. Низкая стоимость и возможность просмотра в online режиме повышают конкурентоспособность разработки.</p> <p>В₁С₃. Простота использования и возможность просмотра в режиме online повышают конкурентоспособность разработки.</p> <p>В₂С₁. Автоматический мониторинг и отсутствие аналогов делают разработку уникальным товаром.</p> <p>В₂С₂. Отсутствие аналогов и низкая стоимость повышают конкурентоспособность товара на рынке.</p> <p>В₂С₃. Простота использования и отсутствие аналогов на рынке дают преимущества перед</p>	<p>В₂С₁С₂. Совмещение возможностей и слабых сторон позволит совершенствовать установку, заменить комплектующие на более энергоэффективные, а также увеличить функционал установки. Это позволит повысить конкурентоспособность разработки.</p>
--	---	---

	потенциальными конкурентами.	
Угрозы: У ₁ . Быстрый выход датчика из строя в связи с низкой энергоэффективностью аккумулятора. У ₂ . Необходимость периодической замены электродов из-за малого срока их использования.	У ₁ С ₁ . Короткий срок мониторинга в автоматическом режиме. У ₁ С ₂ С ₃ . Существует несколько вариантов аккумуляторов, но их использование увеличит стоимость разработки. У ₂ С ₂ С ₃ . Замена электродов может повысить стоимость разработки.	У ₁ Сл ₁ . Замена аккумулятора увеличит стоимость разработки. У ₂ Сл ₂ . Увеличение срока использования электродов повысит эффективность системы.

Второй этап состоит в выявлении соответствия сильных и слабых сторон разработанной системы внешним условиям окружающей среды. В рамках данного этапа необходимо построить интерактивную матрицу проекта. В таблице 5.4 приведена интерактивная матрица возможностей, угроз, сильных и слабых сторон проекта.

Таблица 5.4 – Интерактивная матрица

	Сильные стороны проекта			Слабые стороны проекта		
		С ₁	С ₂	С ₃	Сл ₁	Сл ₂
Возможности проекта	В ₁	+	+	+	0	–
	В ₂	+	+	+	–	–
Угрозы проекта	У ₁	–	–	–	–	0
	У ₂	+	+	–	–	–

Ниже представлен анализ интерактивной таблицы в форме записи сильно коррелирующих сильных сторон и возможностей или слабых сторон и возможностей:

V_1C_1 ; V_1C_2 ; V_2C_3 ; V_2C_1 ; V_2C_2 ; $Y_2C_{Л1}$; Y_2C_2 ; $Y_1C_2C_3$.

Таким образом, данный автоматический датчик имеет низкую стоимость, легок в сборке, а также имеет широкий диапазон измеряемых концентраций. Замена аккумулятора на более энергоэффективный увеличит срок службы системы, но также увеличит ее стоимость, массу, усложнит конструкцию.

5.5. Заключение

Для анализа потребителей системы автоматизированного мониторинга был рассмотрен целевой рынок и проведено его сегментирование. Исходя из полученных данных, было установлено, на какие сегменты необходимо ориентироваться для привлечения целевых потребителей.

Результаты проведения анализа с помощью технологии QuaD позволили определить перспективность данной разработки и рассмотреть преимущества использования автоматического датчика по сравнению лабораторным анализом.

Для установления сильных и слабых сторон разработки, а также определения возможностей и угроз при ее эксплуатации был проведен SWOT-анализ, результаты которого показывают достоинства и недостатки предложенной конструкции по сравнению с конкурентными разработками.

Полученные данные в будущем должны поспособствовать развитию и улучшению разработанной системы для автоматизированного потенциометрического контроля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования была предложена конструкция измерительного датчика для потенциометрического контроля содержания ионов аммония в проточных условиях. Особенность данной системы заключается в использовании ионоселективного электрода, опущенного в буферную систему с постоянным содержанием определяемого иона в растворе, в качестве электрода сравнения. В качестве буферной системы предлагается использовать смесь двух форм ионита КУ-2-8 (натриевой и аммонийной).

Использование ионоселективного электрода, погружённого в буферный раствор с ионитом, в качестве электрода сравнения, позволяет сохранить стабильную концентрацию определяемого компонента в ячейке. Это свойство является определяющим при проведении измерений в течение долгого времени.

При измерении градуировочной характеристики исследуемой системы установлено, что линейность градуировочного графика наблюдается во всем диапазоне исследуемых концентраций (10^{-1} – 10^{-4} моль/дм³). Это свидетельствует о том, что предложенный датчик пригоден для измерения концентраций в пределах ПДК (1,5 мг/дм³), выше и ниже пределов ПДК.

В работе определена стабильность градуировочной характеристики предложенной системы в течение нескольких недель. Показано, что параметры уравнения градуировочной характеристики изменяются в пределах погрешности эксперимента.

В работе изучена стабильность исследуемой системы при постоянной концентрации в течение 12 часов. Установлено, что в течение 8 часов достигается постоянное значение потенциала с погрешностью, не превышающей величину 3σ . Для получения максимально точных значений необходимо проведение измерений не раньше, чем через указанный промежуток времени.

При рассмотрении влияния температуры на определение содержания ионов аммония было выявлено, что полученные экспериментальные зависимости удовлетворительно совпадают с теоретическими расчетами. Полученные данные подтверждают необходимость учета температурного влияния в программном комплексе автоматического устройства.

Уравнение для определения концентрации ионов аммония в автоматизированном аналитическом комплексе с учетом влияния температуры имеет вид:

$$C = 10^{\frac{E-0,137}{2 \cdot 10^{-5} T + 0,0301}}$$

Таким образом, в работе показано, что предложенный потенциометрический датчик с буферной системой может использоваться для автоматизации экологического контроля широкого круга загрязняющих веществ в большом диапазоне концентраций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ашихмина Т.Я. Экологический мониторинг: Учебно-методическое пособие / Ашихмина Т.Я., Кантор Г.Я. – Москва: Академический проект, 2008. – 416 с.
2. Латышенко К. П. Экологический мониторинг: учебник и практикум для прикладного бакалавриата / К. П. Латышенко. – Москва: Юрайт, 2016. – 376 с.
3. Соли аммония [Электронный ресурс] – режим доступа: https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D0%BE%D0%BB%D0%B8_%D0%B0%D0%BC%D0%BC%D0%BE%D0%BD%D0%B8%D1%8F (дата обращения: 02.05.2018).
4. Школлер М. Б. Экологическая химия: учебное пособие / М. Б. Школлер. – Томск: Изд-во ТПУ, 2010. – 194 с.
5. Астафьева Л. С. Экологическая химия: учебник / Л. С. Астафьева. – Москва: Академия, 2006. – 224 с.
6. Фрог, Б. Н.. Водоподготовка: учебное пособие / Б. Н. Фрог, Г. И. Николадзе. – Москва: Изд-во МГУ, 2001. – 680 с.
7. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Количественный анализ / А. П. Крешков. – 4-е изд., перераб. – Москва: Химия, 1976. – 479 с.
8. ГОСТ 4192-82 Вода питьевая. Методы определения минеральных азотсодержащих веществ. – Москва: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 6 с.
9. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия производственных сточных вод / Ю.Ю. Лурье. – Москва: ХимияЮ, 1984. – 448 с.
10. Федоров А.А. Методы химического анализа объектов природной среды: учебник / Федоров А.А. – Москва: КолосС, 2008. – 118 с.

11. Способы обнаружения ионов аммония в водной среде [Электронный ресурс] – режим доступа: <http://www.findpatent.ru/patent/218/2183322.html> (дата обращения: 07.05.2018).
12. Белюстин А. А. Потенциометрия: физико-химические основы и применения: учебное пособие для вузов / А. А. Белюстин. – Санкт-Петербург: Лань, 2015. – 334 с.
13. Будников Г. К. Основы современного электрохимического анализа: учебное пособие / Г. К. Будников, В. Н. Майстренко, М. Р. Вяселев. – Москва: Мир Бином ЛЗ, 2003. – 592 с.
14. Химические сенсоры / Ю. Г. Власов [и др]. – Москва: Наука, 2011. – 400 с.
15. Другов, Ю. С. Экологическая аналитическая химия: учебное пособие / Ю. С. Другов, А. А. Родин. – 2-е изд., доп.. – СПб.: Анатолия, 2002. – 464 с.
16. Шведене Н.В. Ионоселективные электроды / Н.В. Шведене // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – №5. – с. 60–65.
17. Основы аналитической химии: учебник для вузов / Т. А. Большова [и др.]; под ред. Ю. А. Золотова. – 6-е изд. – Москва: Академия, 2014. – 400 с.
18. Вартанов А. З. Методы и приборы контроля окружающей среды и экологический мониторинг: учебник / А. З. Вартанов, А. Д. Рубан, В. Л. Шкуратник. – Москва: Изд-во МГГУ Горная книга, 2009. – 641 с.
19. Михельсон К.Н. Электрохимические сенсоры на основе ионофоров: современное состояние, тенденции, перспективы // Российский химический журнал. – 2008. – № 2. – с. 30–36.
20. Wei Qin. Improved Detection Limits and Unbiased Selectivity Coefficients Obtained by Using Ion-Exchange Resins in the Inner Reference Solution of Ion-Selective Polymeric Membrane Electrodes / Wei Qin, Titus Zwickl, Erno Pretsch // Analytical Chemistry. – 2000. – №14. – с. 3236–3240.

21. Maria Cuartero. Environmental water analysis with membrane electrodes / Maria Cuartero, Eric Bakker // *Current Opinion in Electrochemistry*. – 2017. – № 3. – с. 97–105.
22. Claudio Zuliani. Opportunities and challenges of using ion-selective electrodes in environmental monitoring and wearable sensors / Claudio Zuliani, Dermot Diamond // *Electrochimica Acta*. – 2012. – № 84. – с. 29–34.
23. Белов, С. В. Безопасность жизнедеятельности и защита окружающей среды (техносферная безопасность): учебник / С. В. Белов. – Москва: Юрайт, 2010. – 671 с.
24. ГН 2.2.5.1313 – 03. Предельно-допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны (Пост. Главного санитарного врача РФ от 30.04.2003 № 76)
25. Безопасность жизнедеятельности. Лабораторный практикум: учебное пособие / Ю. А. Амелькович [и др.]. – Томск: Изд-во ТПУ, 2010. – 236 с.
26. СанПиН 2.2.4.548-96 Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений. – Москва: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2003. – 11 с.
27. ГОСТ 12.1.003-83 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Шум. Общие требования безопасности. – Москва: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 11 с.
28. ГОСТ Р 12.1.019-2009 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты – Москва: Стандартинформ, 2010. – 27 с.
29. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности: Федеральный закон от 22 июня 2008 г. № 123-ФЗ. – Москва: Стандартинформ, 2008. – 91 с.
30. Пожарная безопасность. Взрывобезопасность: справочник / Под ред. А. Н. Баратова. – Москва: Химия, 1987. – 272 с.

31. Денисенко, Г. Ф. Охрана труда: учебное пособие / Г. Ф. Денисенко. – Москва: Высшая школа, 1985. – 319 с.

32. Захаров, Л. Н. Техника безопасности в химических лабораториях / Л. Н. Захаров. – Ленинград: Химия, 1991. – 336 с.