

Профессор Т.А. Кучменко, студент И.А. Грибоедова
(Воронеж. гос. ун-т инж. технол.)
кафедра физической и аналитической химии
E-mail: tak1907@mail.ru

Professor T.A. Kuchmenko, student I.A. Griboedova
(Voronezh state university of engineering technologies)
Department of physical and analytical chemistry
E-mail: tak1907@mail.ru

Разработка быстрого способа определения общей минерализации природных вод

Development of rapid technique for determination of the total mineralization of natural waters

Реферат. Предлагается новый подход для быстрой, простой оценки одного из показателей качества природных вод – содержания растворимых солей (минерализация). Применен метод пьезокварцевого микровзвешивания при односторонней нагрузке исследуемой водой электрода резонатора, чувствительного по массе (ОАВ-типа). Изучен уровень корреляции между различными показателями, связанными с содержанием солей, нерастворимых соединений, и уровнем минерализации, определенным стандартным способом (гравиметрия). Разработана методика взвешивания солей единичным сенсором с нагрузкой на одну сторону микропробой природной воды. Методом многофакторного планирования эксперимента по модели 2^3 установлены условия проведения измерений. Оценены возможности пьезокварцевого микровзвешивания для определения в воде нелетучих соединений. Произведена градуировка пьезосенсоров по стандартному раствору NaCl в оптимальных условиях эксперимента. Оценена адекватность и правильность способа по корреляции результатов пьезокварцевого микровзвешивания и кондуктометрии. Установлена корреляция между показателями минерализации, найденными пьезокварцевым микровзвешиванием и гравиметрией. Получено уравнение, которое можно применять для расчета стандартного показателя минерализации по результатам пьезокварцевого микровзвешивания одним сенсором. Предложены подходы по расширению аналитических возможностей разработанного способа для воды с низкой и высокой минерализацией. Оценены метрологические характеристики пьезокварцевого микровзвешивания нерастворенных соединений в природной воде. Разработан новый способ определения уровня минерализации в водах с электропроводностью от 0.2 мС и выше, который может быть применен для экспрессного анализа состояния воды в полевых условиях, а также в лаборатории для получения быстрой информации о пробе.

Summary. A new approach has been proposed for rapid and easy evaluation of a indicator of quality and properties of natural water – soluble salt content (mineralization). The method of quartz crystal microbalance is employed at load of the mass-sensitive resonator electrode (BAW-type) with investigated water. The degree of correlation between the various indicators related to the contents of salts and insoluble compounds and the level of mineralization obtained by the standard method (gravimetry) has been studied. A procedure for salt weighing by single sensor at unilateral load with small sample of natural water has been developed. The optimal conditions for measurement is established using the design of experiment by model 2^3 . The possibilities of quartz crystal microbalance for determination of non-volatile compounds in the water are described. The calibration of piezosensor is produced by standard solution NaCl ($c = 1.000 \text{ g / dm}^3$) at optimal conditions of experiment. The adequacy and accuracy of proposed technique is assessed by the correlation between the results of quartz crystal microbalance and conductometry. The correlation between indicators of mineralization established by quartz crystal microbalance and gravimetry is found. It has been obtained an equation that can be used to calculate the standard indicator of the mineralization by the results of a quartz crystal microbalance using single sensor. The approaches to enhance the analytical capabilities of the developed technique for water with low and high mineralization are proposed. The metrological characteristics of quartz crystal microbalance of insoluble compounds in natural water are estimated. A new technique of determination of the mass concentration of the dry residue in water with a conductivity of 0.2 mS or above has been developed, which can be used for rapid analysis of the water at nonlaboratory conditions and in the laboratory for rapid obtaining the information about a sample.

Ключевые слова: минерализация, пьезокварцевое микровзвешивание, качество воды, сенсор

Keywords: mineralization, quartz crystal microbalance, water quality, sensor

ВВЕДЕНИЕ

Вода – жизненно-важный компонент организма человека и среды его обитания. Одним из показателей качества воды является сухой остаток или степень минерализации. Этот показатель характеризует общее количество веществ (кроме газов), содержащихся в воде в растворенном состоянии [1].

Существующий подход по определению массовой концентрации сухого остатка включает выпаривание профильтрованной воды и высушивание задержанного остатка до постоянной массы (ПНД Ф 14.1:2.4.261-10, ГОСТ 18164-72) [1, 2]. Время анализа составляет до 4-6 часов, при этом одновременно можно анализировать несколько проб.

Для экспрессной оценки общего количества растворенных в воде свободных солей применяют метод измерения удельной электропроводности с применением мобильных установок (кондуктометров). Метод прост и быстр в исполнении, но при этом возможны ошибки за счет связывания ионов, например, двух-, трехвалентных металлов, органических соединений, ПАВ и т.д.

В полевых условиях доминирующее значение в анализе приобретает время и простота методики определения, поэтому актуальна разработка более простого и менее затратного способа оценки минерализации природных вод.

Пьезокварцевые резонаторы, генерирующие объемные акустические волны, широко применяются в различных направлениях исследования, прежде всего, благодаря высокой чувствительности по массе, – как чувствительные микровесы. И при этом могут функционировать при контакте не только с газовыми, но и жидкими средами. Поэтому перспективным направлением определения содержания сухого остатка в природных водах является применение кварцевых микровесов – предназначенных для преобразования изменений массы, присоединенной к поверхности кварцевого пьезорезонатора, в приращение выходной частоты автогенератора. Основным математическим уравнением, описываемым эту связь, является уравнение модели Зауэрбрея [3]:

$$\Delta F = -k \cdot \Delta m, \quad (1)$$

где ΔF – изменение резонансной частоты, Гц; Δm – изменение массы на электродах резонатора, мкг; k – константа, которая объединяет характеристики кварца, электродов, условий микровзвешивания.

Оригинальными и перспективными достоинствами предлагаемого решения могут служить: возможность односторонней нагрузки на электроды пьезорезонатора, применение малых объемов анализируемых проб – не более 10 мкл, для предотвращения растекания раствора за пределы наиболее чувствительной области резонаторов – центральной (ограничено электродами), низкая коррозионная активность материалов электродов (серебро, золото, алюминий).

Цель исследования – разработка нового экспрессного способа определения минерализации природных вод с применением пьезокварцевых микровесов.

При разработке способа определения содержания солей в воде оптимизированы условия измерения, проведена градуировка пьезовесов с нагрузкой на одну сторону, оценка адекватности и правильности способа на примере анализа проб природной воды.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектом исследования и апробации нового способа выбрана природная вода с различной минерализацией из Кировоканского водопровода, Таганрогского залива, Балтийского, Каспийского, Азовского и Белого морей и 2 воды из торговой сети, маркированные как лечебно-столовая минеральная (таблица 1).

Для этих проб воды измерены некоторые стандартные показатели, связанные с содержанием солей и растворимых нелетучих соединений: минерализации гравиметрическим способом по ПНД Ф 14.1:2.4.261-10, ГОСТ 18164-72 ($m_{\text{грав}}$, г/дм³) [1, 2], электропроводность (α , мС) на кондуктометре НН 2314-02, общая жесткость ($J_{\text{ж}}$, ммоль/дм³) титрованием комплексом III с эриохромовым черным Т в щелочной среде [4, 5], показатель преломления ($n_{\text{D}20}^{\text{D}}$) на лабораторном рефрактометре РПЛ-4 [6] (таблица 1).

В качестве чувствительных микровесов применяли пьезорезонаторы ОАВ-типа с базовой частотой 10,0 МГц на длинных ножках и серебряными электродами диаметром 5 мм и измеряли частоту пьезорезонатора до и после нагрузки пробой воды на одноканальном частотомере. Воду наносили на один электрод пьезорезонатора (одноосная, односторонняя нагрузка), поэтому для избегания растекания анализируемой пробы и неравномерной нагрузки полученного сухого остатка на кварцевой пластине ножки изгибали под углом 90° (рисунок 1а).

Подготовка воды заключалась в отборе средней пробы образца, фильтровании через бумажный фильтр. Фиксировали исходную частоту колебаний резонатора F_0 (МГц) и закрепляли в переносной держатель. На верхний электрод наносили микрошприцем некоторый объем анализируемой пробы воды без взвесей и высушивали каплю раствора в сушильном шкафу (рисунок 1б). Охлаждали резонатор в эксикаторе и устанавливали, держа за ножки, в частотомер. Измеряли повторно частоту колебаний резонатора после сушки с сухим остатком на электроде F_c (МГц). Рассчитывали изменение частоты колебаний кварцевой пластины до нанесения воды и после высушивания ΔF (Гц):

$$\Delta F = (F_0 - F_c) \cdot 10^6, \quad (2)$$

где F_0 – исходная частота колебаний резонатора, МГц; F_c – частота колебаний после высушивания нанесенной капли воды, МГц. Содержание солей в воде $m_{\text{пьеzo}}$ (г/дм³) рассчитывали по уравнению Зауэрбрея [3]:

$$m_{\text{пьеzo}} = \frac{\Delta F \cdot S}{2,27 \cdot F_0^2}, \quad (3)$$

где S – площадь электродов резонатора, см² – как правило 0,2 см².

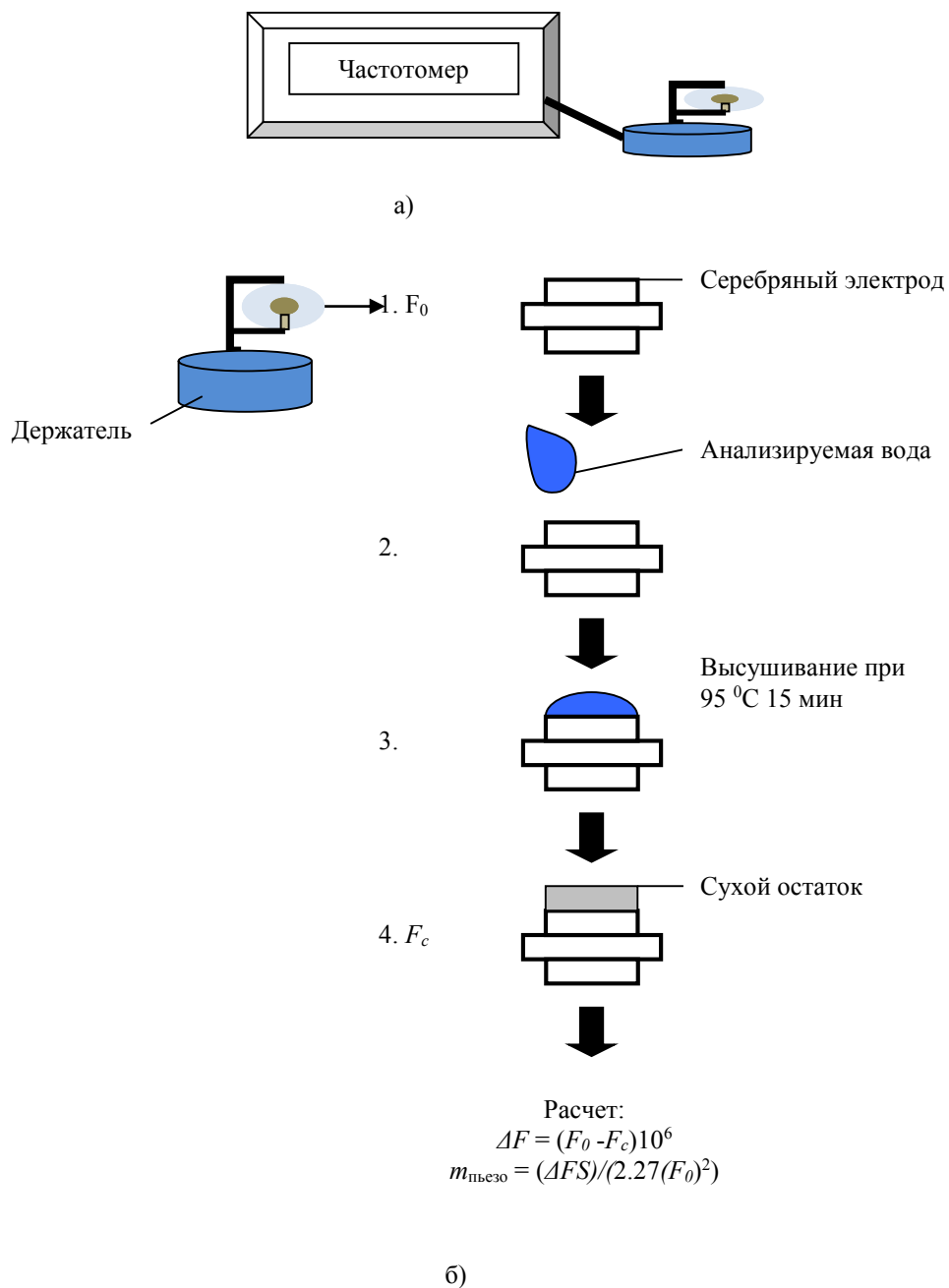


Рисунок 1. Схема определения сухого остатка пьезокварцевым микровзвешиванием
 а - пример установки резонатора в ячейку частотомера, б – последовательность операций.

После каждого анализа проводили удаление солей путем вымачивания в воде и, если требовалось, с применением легкой механической очистки, далее прогревание очищенного резонатора.

Для оптимизации условий измерения применяли метод многофакторного планирования эксперимента по модели 2^3 .

Градуировка пьезовесов проводилась методом «введено-найдено» с помощью стандартного раствора NaCl с концентрацией 1.000 г/дм^3 .

Правильность результатов микровзвешивания оценивали по результатам, полученным стандартным гравиметрическим способом ПНД Ф 14.1:2:4.261-10, ГОСТ 18164-72 [1, 2].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительно определены стандартные показатели качества и свойства для проб, связанные с содержанием солей и других нелетучих соединений (таблица 1).

Объекты исследования и их некоторые стандартные физико-химические показатели ($n = 3$, $P = 0.95$)

№	Источники воды	Год отбора	$m_{\text{грав}}, \text{г/дм}^3$	α, mS	$J_0, \text{ммоль/дм}^3$	n_{20}^D
1	Белое море	2013	26.2 ± 0.2	36.9 ± 0.1	84.7 ± 0.1	1.338
2	Азовское море	2013	11.5 ± 0.1	19.8 ± 0.1	50.2 ± 0.1	1.336
3	Таганрогский залив	2014	11.3 ± 0.1	18.2 ± 0.1	48.8 ± 0.1	1.336
4	Каспийское море	2014	12.9 ± 0.1	17.9 ± 0.1	73.5 ± 0.1	1.336
5	Балтийское море	2013	7.5 ± 0.1	10.4 ± 0.1	13.9 ± 0.1	1.335
6	Лечебно-столовая минеральная 1	2015	5.0 ± 0.1	7.9 ± 0.1	6.9 ± 0.1	1.334
7	Лечебно-столовая минеральная 2	2015	2.9 ± 0.01	4.5 ± 0.01	7.0 ± 0.1	1.334
8	Кировоканский водопровод	2013	0.8 ± 0.01	0.8 ± 0.01	4.7 ± 0.1	1.334

Между различными показателями и минерализацией, полученной гравиметрическим способом, оценили уровень корреляции. Не установлено высокой корреляции между показателями жесткости и уровнем минерализации (сухим остатком) ($J_0 = 3.7062 \cdot m_{\text{грав}}$; $R^2 = 0.83$). Это объясняется тем, что общая жесткость воды определяется только содержанием комплексообразующих ионов металлов (кальция, магния в указанных условиях титрования), без учета других ионов. Также низкая корреляция установлена между показателем преломления и уровнем минерализации ($n_{20}^D = 0.0002 \cdot m_{\text{грав}} + 1.3330$; $R^2 = 0.85$), что объясняется низкой чувствительностью и селективностью рефрактометрии при измерении содержания растворенных солей в природной воде.

Наилучшая корреляция установлена для показателей электропроводности и уровня минерализации ($\alpha = 1.4648 \cdot m_{\text{грав}}$; $R^2 = 0.99$) (рисунок 2). Это объясняется тем, что электропроводность зависит от подвижности и концентрации ионов раствора в зоне больших концентраций прямолинейно и подчиняясь аддитивности их действия. Поэтому для экспрессной оценки показателя минерализации «на месте», во внелабораторных условиях применим метод измерения удельной электропроводности, но в случае малых содержаний в воде органических соединений (белков, пептидов и т.д.). Такое ограничение может привести к неправильным результатам при оценке свойств природных и сточных вод пищевых предприятий.

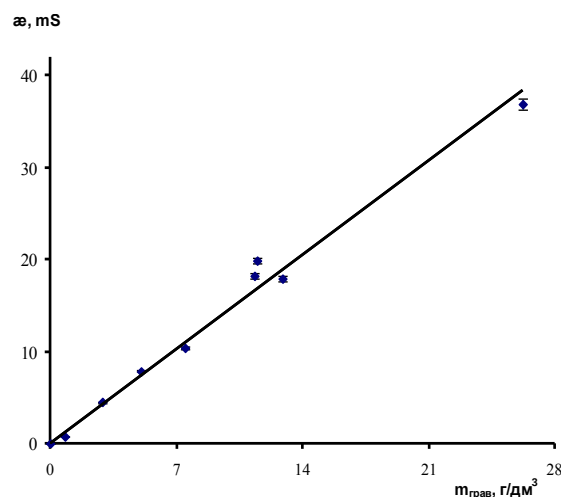


Рисунок 2. Зависимость электропроводности (α, mS) от минерализации, измеренной стандартным способом ($m_{\text{грав}}, \text{г/дм}^3$).

На следующем этапе проводилась работа по оптимизации условий проведения измерений на пьезовесах. В качестве оптимизации выбрана функция погрешности микровзвешивания ($Y = \Delta, \%$) с ее направленной минимизацией. В качестве факторов, влияющих на функцию наиболее значимыми выбраны: объем пробы ($V_{\text{пробы}} = X_1$, мкл), т.к. площадь рабочей поверхности пьезовесов ограничена площадью электродов – 0.2 см^2 ; время ($\tau = X_2$, мин) и температура ($t_{\text{сушки}} = X_3, ^\circ\text{C}$) сушки пьезовесов с пробой для удаления воды. Для каждого фактора был выбран интервал варьирования на нижнем и верхнем уровнях:

	$X_1, \text{мкл}$	$X_2, \text{мин}$	$X_3, ^\circ\text{C}$
Нижний	1	5	50
Верхний	5	15	95

Модель строили для двух проб воды, сильно различаемых соленостью: 1) пресной воды – вода из Кировоканского водопровода с электропроводностью ≈ 1 мС; 2) солоноватой – из Балтийского моря с электропроводностью ≈ 10 мС.

По полученным данным установлено, что выбранные уровни варьирования факторов не обеспечивают возможность проведения эксперимента по определению сухого остатка в водах с электропроводностью меньше 2 мС, т.к. погрешность определения массы соли после выпаривания воды не допустима для аналитического решения (больше 70 %).

Для солоноватой воды получено уравнение регрессии вида:

$Y = 136 + 73X_1 - 34.6X_2 - 20.2X_3 - 57.9X_1X_2 + 14.4X_1X_3 + 32.6X_2X_3 + 58.6X_1X_2X_3$, по которому были выбраны оптимальными условия микровзвешивания, обеспечивающие минимальное значение функции (погрешность микровзвешивания): $V_{\text{пробы}} = 1$ мкл; $\tau = 15$ мин; $t_{\text{сушки}} = 95$ °С.

Анализ воды с электропроводностью выше 15 мС невозможен из-за срыва автоколебаний пьезорезонатора. Поэтому предлагаемый

подход пригоден для вод с электропроводностью в интервале от 2 до 15 мС.

На следующем этапе эксперимента проводилась градуировка пьезовесов по стандартному раствору NaCl с оптимальными выбранными факторами, получено уравнение градуировочной функции, связывающее массу сухого остатка ($m_{\text{пьезо}}$, г/дм³) и регистрируемые параметры микровзвешивания ΔF , Гц:

$$m_{\text{пьезо}} = \frac{\Delta F \cdot 0.0176}{F_0^2}, \quad (4)$$

где ΔF – изменение резонансной частоты колебаний кварца, Гц; 0.0176 – коэффициент пропорциональности, г/дм³; F_0 – исходная частота колебаний резонатора, МГц.

По разработанному способу проанализированы пробы природной воды с различным уровнем минерализации из исследуемых (таблица 2). Для проверки правильности полученных результатов, оценена корреляция их со значениями электропроводности и результатами, полученными по стандартной методике.

Т а б л и ц а 2

Результаты пьезокварцевого микровзвешивания солей в природных водах ($n = 3$, $P = 0.95$)

№	Источник воды	$m_{\text{пьезо}}$, г/дм ³	По уравнению (1), г/дм ³	$m_{\text{грав}}$, г/дм ³	Δ , %
5	Балтийское море	3.4 ± 0.7	7.7	7.5 ± 0.1	3
6	Лечебно-столовая минеральная 1	2.1 ± 0.5	4.8	5.0 ± 0.1	5
7	Лечебно-столовая минеральная 2	1.2 ± 0.3	2.7	2.9 ± 0.01	7

Установлена высокая степень корреляции между результатами пьезокварцевого микровзвешивания и значениями электропроводности ($m_{\text{пьезо}} = 0.3005 \cdot \sigma$; $R^2 = 0.97$). Это доказывает правильность и правомочность применения пьезокварцевого микровзвешивания для оценки минерализации воды в указанных интервалах (от 2 до 15 мС).

Прямо пропорциональная зависимость установлена между показателями минерализации, найденными пьезокварцевым микровзвешиванием и гравиметрическим способом ($m_{\text{пьезо}} = 0.44 \cdot m_{\text{грав}}$; $R^2 = 0.996$) (рисунок 3). Такая зависимость еще раз подтверждает правильность результатов, полученных по предложенному способу и возможность замены трудоемкой стандартной методики разработанным методом.

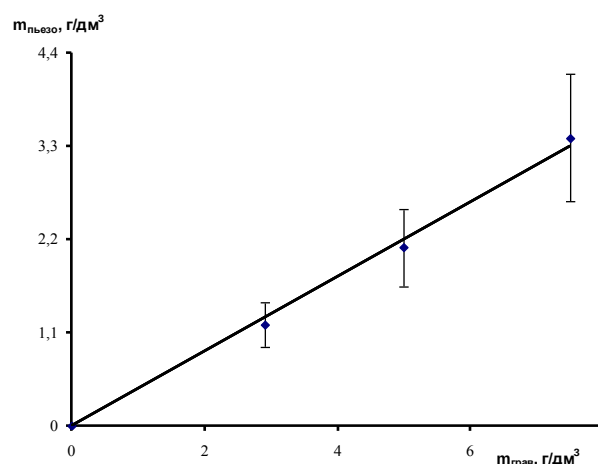


Рисунок 3. График зависимости минерализации, измеренной пьезокварцевым микровзвешиванием ($m_{\text{пьезо}}$, г/дм³) от минерализации, измеренной стандартным способом ($m_{\text{грав}}$, г/дм³).

Полученное уравнение можно применять для расчета минерализации:

$$m_{\text{грав}} = \frac{m_{\text{пьезо}}}{0.44} \quad (5)$$

Оценили погрешность определения минерализации некоторых проб природной воды, по отношению к результатам, полученным по стандартной методике (таблица 2). Все изученные пробы воды соответствуют заявленному уровню минерализации.

Для расширения аналитических возможностей разработанного способа предложено

применять: 1) предконцентрирование солей для пресных вод с электропроводностью в интервале от 0.2 до 2 мС путем упаривания пробы из объема 2.5 см³ досуха и растворения в 0.5 см³ дистиллированной воды; 2) нормализация по сухому остатку – путем разбавления вод с электропроводностью выше 15 мС в несколько раз.

Предложенные подходы протестированы на пробах воды с различной минерализацией (таблица 3). Погрешность определения уровня минерализации природных вод с пробоподготовкой не превышает 15 %, относительно результатов, полученных по стандартной методике.

Таблица 3

Результаты анализа природных вод с расширением объектов анализа (n = 3, P = 0.95)

№	Источник воды	Подготовка пробы	$m_{\text{пьезо}}$, г/дм ³	По уравнению (1) г/дм ³	$m_{\text{грав}}$, г/дм ³	Δ , %
1	Белое море	Разбавление в 3 раза	11.9 ± 2.5	27.1 ± 5.7	26.2 ± 0.2	3
2	Азовское море	Разбавление в 2 раза	5.6 ± 1.2	12.7 ± 2.7	11.5 ± 0.1	10
3	Таганрогский залив		4.5 ± 0.9	10.2 ± 2.0	11.3 ± 0.1	10
4	Каспийское море		5.1 ± 1.2	11.6 ± 2.7	12.9 ± 0.1	10
8	Кировоканский водопровод	Предконцентрирование в 5 раз	0.3 ± 0.06	0.7 ± 0.14	0.8 ± 0.01	13

По основным аналитическим характеристикам (таблица 4) разработанный способ превосходит стандартный по трудоемкости и времени проведения анализа, простоте оборудования [1, 2], но уступает по допустимой погрешности определения уровня минерализации.

Таблица 4

Характеристики разработанного способа

Подготовка пробы	α , мС	Продолжительность анализа, мин	Δ , %
С предварительным концентрированием	0.2 - 2	35 - 40	15
Без изменения	2 - 15	30 - 35	10
С предварительным разбавлением	15 и выше	30 - 35	15

ВЫВОДЫ

Разработан новый способ определения массовой концентрации сухого остатка в водах с электропроводностью от 0.2 мС и выше, обеспечивающий высокую чувствительность, простоту определения, значительное сокращение времени анализа (до 30 мин), по сравнению со стандартной методикой, пригодный для экспрессной диагностики состояния воды во внелабораторных условиях, а также в лаборатории для получения экспрессной информации о пробе.

Результаты получены при выполнении НИОКР в рамках государственного контракта № 4.2186.2014/К от 17.07.2014 г.

ЛИТЕРАТУРА

1 ПНД Ф 14.1:2.4.261-10. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации сухого и прокаленного остатков в пробах питьевых, природных и сточных вод гравиметрическим методом. М., 2010.

2 ГОСТ 18164-72. Вода питьевая. Метод определения содержания сухого остатка. Введен 01.01.1974. М.: ФГУП "СТАНДАРТИН-ФОРМ", 2010.

3 Кучменко Т.А. Химические сенсоры на основе пьезокварцевых микровесов М.: Наука, Т. 14. 2011. С.127-203.

4 ПНД Ф 14.1:2.98-97. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений жесткости в пробах природных и очищенных сточных вод титриметрическим методом. М., 2004.

5 РД 52.24.395-2007. Жесткость воды. Методика выполнения измерений титриметрическим методом с трилоном Б. М., 2007.

6 ГОСТ 18995.2-73. Продукты химические жидкие. Метод определения показателя преломления (с Изменением N 1). М.: ИПК Издательство стандартов, 1998.

REFERENCES

- 1 PND F 14.1:2:4.261-10. Kolichestvennyi khimicheskii analiz vod. Metodika vypolneniia izmerenii massovoi kontsentratsii sukhogo i prokalennogo ostatkov v probakh pit'evykh, prirodnykh i stochnykh vod gravimetricheskim metodom [Federated environmental regulations 14.1:2:4.261-10. Quantitative chemical analysis of water. Measurement procedure of the mass concentration of dry and burnt residues in samples of drinking water, natural water and waste waters by gravimetric method]. Moscow, 2010. (In Russ.).
- 2 GOST 18164-72. Voda pit'evaia. Metod opredeleniia sodержaniia sukhogo ostatka [State Standard 18164-72. Drinking water. Method for determination of total solids content]. Standartinform Publ, 2010. (In Russ.).
- 3 Kuchmenko T.A Khimicheskie sensory na osnove p'yezokvartsevykh mikrovesov [Chemical sensors based on piezoelectric microbalance]. Москва, 2011. 127-203p. (in Russ.).
- 4 PND F 14.1:2.98-97. Kolichestvennyi khimicheskii analiz vod. Metodika vypolneniia izmerenii zhostkosti v probakh prirodnykh i ochishchenykh stochnykh vod titrimetricheskim metodom [Federated environmental regulations 14.1:2.98-97. Quantitative chemical analysis of water. Measurement procedure the hardness in samples of natural and purified wastewater by titrimetry]. Moscow, 2007. (In Russ.).
- 5 RD 52.24.395-2007. Zhostkost' vody. Metodika vypolneniia izmerenii titrimetricheskim metodom s trilonom B [Guidance Document 52.24.395-2007. Water hardness. Measurement procedure titrimetrically with Trilon B]. Rostov-on-Don, 2007. (In Russ.).
- 6 GOST 18995.2-73. Produkty khimicheskie zhidkie. Metod opredeleniia pokazatelya prelomleniia (s Izmeneniem N 1) [State Standard 18995.2-73. Liquid chemical products. Method for determination of refractive index (with Alteration N 1)]. 1998. (In Russ.).