

УДК 504.064.36–027.43:502.51:661.421

Савченко Е. Д., студент 1Е71

Швецов Д.Ю., студен 1Е71

Вторушина А.Н., доцент отделения контроля и диагностики

Томский Политехнический Университет

Savchenko E.D., student 1E71

Shvetsov D.Y., student 1E71

Vtorushina A.N., associate professor of Department of control and
diagnostics

Tomsk Polytechnic University

АВТОМАТИЗАЦИЯ МОНИТОРИНГА КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРИД-ИОНОВ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

AUTOMATION OF CHLORIDE ION CONCENTRATION MONITORING IN ENVIRONMENTAL OBJECTS

Известный факт, что практически все природные воды содержат в своем составе различные соли и минеральные вещества. Одними из самых распространенных компонентов являются хлориды. Их концентрации меняются в широких пределах от нескольких миллиграммов на литр до довольно высоких концентраций (в морской воде). Присутствие хлорид-ионов объясняется присутствием в породах наиболее распространенной на Земле соли – хлорида натрия. Однако, загрязнение водоемов сточными водами с различных промышленных предприятий приводит к значительному увеличению концентрации загрязняющих веществ.

В быту и на производстве слишком солёная вода агрессивно воздействует на металлические поверхности, заметно увеличивая интенсивность их коррозии. Так же большое влияние имеет концентрация хлоридов в составе нефтисыря. Если величина превышает 200 граммов на литр, то это приводит к повышенному коррозионному износу оборудования [4].

Аварии на нефте и продуктопроводе приводят к утечке большого количества сырья в различные водные объекты. Обнаружить данную проблему по доступным в настоящее время методам довольно проблематично на ранних этапах. Методы, использующиеся для мониторинга нефтяных платформ, имеют длительное время обнаружения утечек. Это негативным образом сказывается на качестве окружающей среды [1].

По изменению содержания хлорид-ионов в воде можно судить о возникновении утечки, так как при разливе нефтепродуктов происходит миграция хлоридов и сульфидов в водную среду.

Наиболее рациональным способом устранения данной проблемы является введение автоматизированной системы.

Именно поэтому данная работа актуальна и способна послужить весомым вкладом в дальнейшие разработки в области мониторинга окружающей среды.

Цель работы заключается в оценке возможности создания автоматизированной системы.

В процессе исследования проводилось изучение литературных данных о методах определения концентрации хлорид-ионов в водных средах и существующих системах автоматизированного контроля параметров водных объектов.

Существует несколько методов определения концентрации хлорид-ионов в воде. Ниже приведена таблица с классификацией всех методов определения концентрации хлорид-ионов в воде.

Таблица 1
Характеристика наиболее распространенных методов определения хлорид-ионов в воде

Характеристика	Титриметрия (аргентометрия)	Потенциометрия	Кондуктометрия (титрование)	Нефелометрия
Суть	Прямое титрование жидкости раствором нитрата серебра с индикатором хроматом калия до побурения белого осадка.	Концентрация определяется путем измерения потенциала ионоселективного электрода, обладающего избирательностью по отношению к хлорид-ионам.	Определение точки эквивалентности при кондуктометрическом титровании определяют по изменению электропроводности раствора.	Основан на сравнении мутности испытуемого и стандартных растворов, возникающей в результате образования труднорастворимого хлористого серебра.
Доступность	Реактивы для данного метода имеют ценовую категорию: среднюю.	Реактивы для данного метода имеют ценовую категорию: ниже средней	Реактивы для данного метода имеют ценовую категорию: среднюю.	Реактивы для данного метода имеют ценовую категорию:

				ниже средней.
Недостатки	Используют только при титровании нейтральных или слабощелочных растворов (рН от 7 до 10)	В сравнении с другими методами, дает более низкий процент надежности.	Для определения хлоридов в объектах окружающей среды прямая кондуктометрия применяться не может.	При визуальном нефелометрическом методе определения хлоридов встречается необходимость частого возобновления шкалы (портится на свету)
Время анализа	Не более 3-х часов	От одного до нескольких часов	От одного до нескольких часов	Не более 2-х часов

На данный момент можно привести пример автоматизированного контроля содержания хлорид-ионов в производственных водах на теплоэлектростанциях. Это можно осуществить с помощью двух методов. Первый: использование ионно-обменной хроматографии, настольного или встроенного. Другой метод, позволяющий получить необходимые данные, — это масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой. Однако такие приборы очень дорогостоящие и требуют высокой квалификации операторов, а также больших затрат на эксплуатацию и техническое обслуживание. Экономичным, точным и надежным прибором для измерения концентрации хлоридов и сульфатов является анализатор, в котором применяется микрофлюидный капиллярный электрофорез [3].

Этот метод основан на разделении ионов в капилляре. Разделение ионов достигается благодаря тому, что они перемещаются в капилляре с разной скоростью, которая зависит от соотношения их размера и заряда.

В данной работе была рассмотрена возможность автоматизации метода ионометрии.

Суть метода заключается в определении разности потенциалов, значение которой зависит от концентрации хлорид-ионов в растворе. В традиционной ионометрической методике используется двухэлектродная электрохимическая ячейка. В качестве рабочего используется ионселективный электрод, а в качестве электрода сравнения — хоридсеребрянный электрод с соляным мостиком (система 1) [2].

Для решения поставленной задачи была предложена конструкция электрохимической ячейки (рис 1).

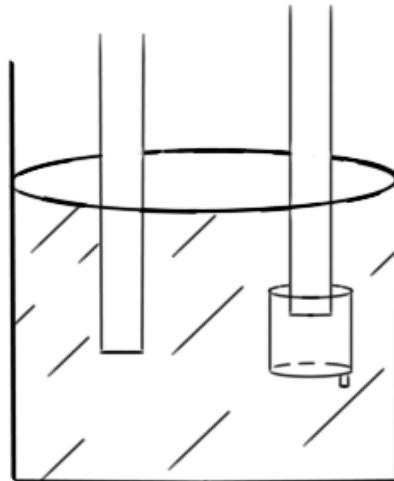


Рисунок 1 – конструкция электрохимической ячейки с двумя ион-селективными электродами

Данная система состоит из двух ион-селективных электродов. Электрод-сравнения в данной конструкции погружен в ячейку с проницаемой мембраной, в которой содержится раствор с концентрацией хлорид-ионов равной $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. А рабочий электрод погружен в исследуемый раствор (система 2).

Проведены экспериментальные исследования по сравнению результатов определения концентрации хлорид-ионов в предлагаемой системе с традиционной электрохимической ячейкой.

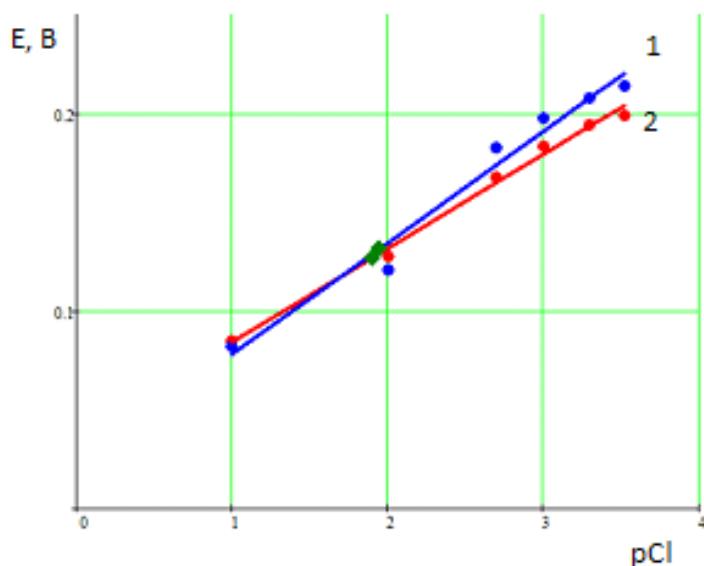


Рисунок 2 – градуировочная зависимость в диапазоне концентраций хлорид-ионов от 0.1 до $3 \cdot 10^{-4}$: 1 (в традиционной системе), 2 (предлагаемая система)

Из данного графика можно видеть, что предлагаемая система позволяет получить аналогичную линейную градуировочную зависимость.

Далее проверена стабильность работы системы электродов во времени.

Результаты показали, что потенциал системы постепенно уменьшается со временем. Через определенный промежуток времени происходит стабилизация потенциала системы.

Так же было проведено исследование стабильности градуировочной характеристики в предлагаемой системе по времени.

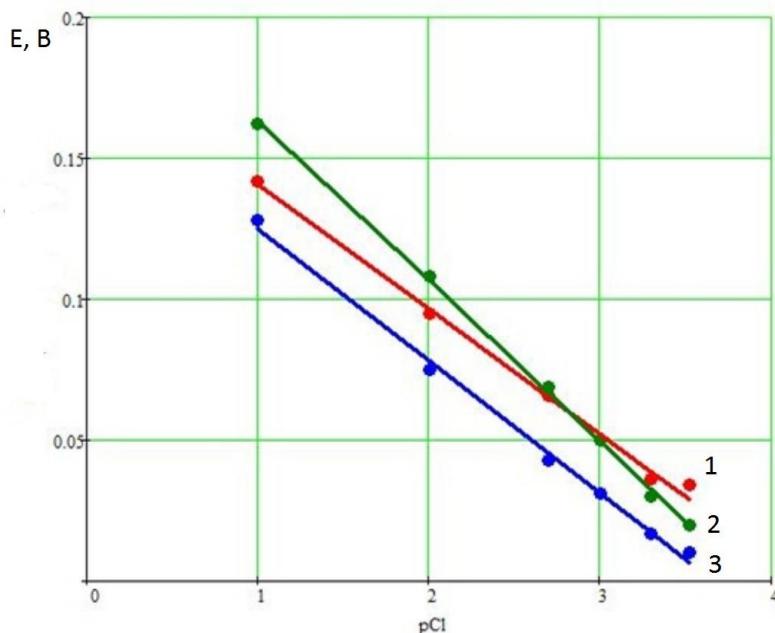


Рисунок 3 –градуировочная зависимость для предлагаемой системы электродов: исходная градуировочная характеристика (1), через 4 суток(2), через 7 суток (3) электродных потенциалов от концентраций

Из графика видно незначительное изменение потенциала электродной системы, однако линейность градуировочной зависимости сохраняется.

Способом «введено-найдено» была подтверждена работоспособность данной системы (Таблица 2)

Таблица 2

Ионометрическое определение концентрации хлорид-ионов методом введенено найдено ($P=0.95$) в системе 2

Введено С, моль/дм ³	Найдено С, моль/дм ³	Δ, %
0,0005	0,000412	17.6
0,005	0,00241	51.8
0,05	0,033	34

Таким образом, в работе было показано, что предлагаемая система может быть использована для определения концентрации хлорид-ионов в водных объектах. Так же можно говорить о том, что предлагаемая система является более простой конструкцией электрохимической ячейки по

сравнения с используемой традиционно электрохимической ячейкой с соляным мостиком. По полученным данным можно видеть, что в предлагаемой системе погрешность определения увеличивается при увеличении концентрации хлорид-ионов в растворе. Значения погрешностей имеют существенные значения, но это позволит оценить значительные изменения концентрации хлорид-ионов в исследуемых объектах.

Выполнению измерений массовой концентрации хлоридов с ионселективным электродом мешают сульфиды, тиосульфаты, цианиды, бромиды, иодиды.

Массовые концентрации бромидов и иодидов в природных и очищенных сточных водах, как правило, намного ниже концентрации хлоридов и их влиянием можно пренебречь [2].

Влияние мешающих факторов на определение концентрации хлорид-ионов для предлагаемой системы было оценено на примере сульфит-ионов.

Результаты, полученные в ходе проведения анализа, показывают, что присутствие больших концентраций сульфит-ионов в растворе значительно влияет на результат определения концентрации хлорид-ионов. Значительное повышение концентрации сульфит-ионов на реальных объектах возможно, как правило, только при аварийных ситуациях.

В результате проведенных исследований была показана возможность использования метода ионометрии с предлагаемой конструкцией электрохимической ячейки для контроля содержания хлорид-ионов.

Предлагаемая конструкция ячейки позволит уйти от использования электролитического мостика и может быть автоматизирована. Преимущества второй системы, по отношению к первой, выражаются в таких факторах, как: простота конструкции электрохимической ячейки, меньший процент погрешностей, незначительное влияние мешающих факторов (таких как сульфиты).

Предлагаемая модель электрохимической ячейки способна послужить основой при создании средства автоматизированного контроля качества водных объектов.

Список литературы

1. Федеральный закон от 10.01.2002 N 7-ФЗ (ред. от 27.12.2018) "Об охране окружающей среды".
2. РД 52.24.361-2008 Массовая концентрация хлоридов в водах. Методика выполнения измерений потенциометрическим методом с ионселективным электродом.

3. Оперативный контроль содержания хлоридов и сульфатов на уровне миллиардных долей [Электронный ресурс]. URL: <http://www.mt.com> (Дата обращения: 11.10.2019).
4. ГОСТ 21534-76 Нефть. Методы определения содержания хлористых солей.

References

1. Federal law of 10.01.2002 N 7-FL (ed. of 27.12.2018) "About environmental protection".
2. GD 52.24.361-2008 Mass concentration of chlorides in water. Methodology of measurement by the potentiometric method with ion-selective electrode.
3. Operational control of chlorides and sulphates content at the level of billionth shares [Electronic resource]. URL: <http://www.mt.com> (date accessed: 11.10.2019).
4. GOST 21534-76 Oil and Gas. Methods for determining the content of chloride salts.