

Определение качества воды

Показатели, определяющие качество воды

Одним из компонентов строительных растворов и бетонов на основе минеральных вяжущих является вода, которая во многом определяет свойства получаемого композита. Известно, что при низком рН вода обладает высокой коррозионной активностью, а при высоких уровнях (рН>11) вода приобретает характерную мылкость, неприятный запах, способна вызывать раздражение глаз и кожи. Именно поэтому для питьевой и хозяйственно-бытовой воды оптимальным считается уровень рН в диапазоне от 6 до 9. Требования к качеству воды, используемой в строительных нуждах регламентированы ГОСТ 23732-79 «Вода для бетонов и растворов». Для синтеза наноразмерных модификаторов в водной среде или при использовании воды в качестве носителя требования к показателям её качества значительно ужесточаются.

Основным показателем качества воды является содержание в ней растворимых солей. Это определяет другие показатели: значение рН, жесткость воды, удельную электрическую проводимость.

Водородный показатель.

Водородный показатель или рН указывает на степень кислотности или степень щелочности раствора. Он отражает концентрацию катионов водорода в воде, так:

при $[H^+] = 10^{-7}$ – раствор нейтрален, $pH=7$;

при $[H^+] > 10^{-7}$ – раствор кислый, $pH > 7$;

при $[H^+] < 10^{-7}$ – раствор щелочной, $pH < 7$.

Измерение рН проводят различными методами. Наиболее приближенный – использование индикаторов (метилоранж, лакмус, метиловый красный, фенолфталеин и др.).

Наиболее точным методом является использование рН-метров. Это специальные приборы, предназначенные для изменения кислотности среды. В основе работы рН-метров лежит принцип потенциометрических измерений реакции той или иной среды, т.е. происходит изменение электродвижущей силы. Абсолютную величину электродного потенциала отдельного электрода измерить невозможно, поэтому измеряют всегда разность потенциалов исследуемого электрода и некоторого стандартного электрода сравнения, т.е. составляют электрохимическую цепь. В качестве электродов сравнения для водных сред используют хлорсеребряный или обратимый водородный электрод сравнения (платиновый электрод – электрод, покрытый платиновой чернью, насыщенный газообразным водородом). При контакте металлического проводника с раствором электролита на его поверхности возникает некий заряд, за счет переноса электронов, что приводит к возникновению разности электростатических потенциалов между электродом и находящимся с ним в контакте электролитом.

Жесткость воды

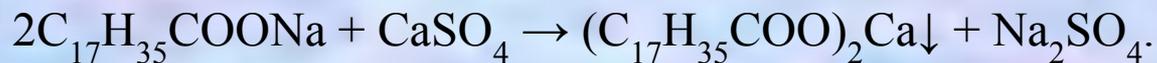
Жесткость воды – показатель, характеризующий содержание ионов кальция и магния в воде. Суммарное содержание этих солей называют общей жесткостью. В зависимости от вида анионов различают карбонатную и некарбонатную жесткость. Карбонатная жесткость указывает на содержание в воде карбонатов магния и кальция, а некарбонатная – других солей кальция и магния (хлоридов, сульфатов и др.). Карбонатную жесткость также называют временной, так как её легко удалить кипячением, при этом протекает реакция:



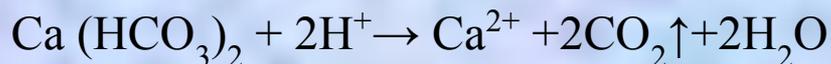
Жесткость, оставшаяся после кипячения, называют постоянной.

Жесткость воды

Высокое содержание в воде солей кальция и магния делает воду непригодной для использования: в такой воде расход многих дорогостоящих добавок для строительных смесей возрастает из-за протекания обменных реакций с образованием нерастворимых солей кальция. Например, при растворении анионных ПАВ в жёсткой воде протекает реакция:



Существуют различные способы определения жесткости, основными из них являются титриметрический и комплексометрический. При титриметрическом способе образец воды титруют 0,1 н. раствором соляной кислоты в присутствии метилового оранжевого. Титрование прекращают при появлении оранжевой окраски. При этом гидрокарбонаты, обуславливающие временную жесткость, разлагаются согласно реакции:



Комплексометрически определение жесткости воды проводят титрованием воды 0,05н раствором комплексона III в присутствии индикатора эриохрома черного. Титрование прекращают при переходе красной окраски раствора в синюю.

Методика определения жесткости ВОДЫ

1) Титрованием раствором соляной кислоты

В коническую колбу помещают 100 мл исследуемой воды, добавляют индикатор метилоранж, титруют 0,1 н раствором HCl до появления оранжевой окраски.

$$x = \frac{N_{HCl} \cdot V_{HCl} \cdot 1000}{V_{H_2O}}$$

N_{HCl} – нормальность соляной кислоты;

V_{HCl} – объем соляной кислоты, израсходованный на титрование;

V_{H_2O} - объем оттитрованной воды.

Методика определения жесткости ВОДЫ

2) Комплексометрический подход

Определение проводят путем титрования раствором комплексона III (в настоящее время распространен фирменный продукт Трилон Б) в присутствии индикатора эриохрома черного.

Методика заключается в том, что в слабощелочной среде анионы индикатора образуют с ионами кальция и магния комплексные соединения, окрашенные красно-вишнёвый цвет. В процессе титрования они разрушаются вследствие образования более прочных комплексных соединений ионов кальция и магния с трилоном Б (титрантом). При этом в точке эквивалентности анионы освобожденного индикатора окрашивают раствор в чернильно-синий цвет.

Для проведения опыта в колбу ёмкостью 200–250 мл отмеряют пипеткой 100 мл исследуемой воды. Добавляют 5–10 мл аммиачно-буферной смеси, обеспечивающей поддержание постоянным $\text{pH}=9\div 10$. После этого добавляют 7–8 капель раствора индикатора. Раствор должен окраситься в вишнёво-красный цвет. Далее титруют пробу из бюретки 0,05 н раствором трилона Б до перехода окраски в чернильно-синюю.

Проведение расчет жесткости воды

$$x = \frac{N_T \cdot V_T \cdot 1000}{V_{H_2O}}$$

N_T – нормальность соляной кислоты;

V_T – объем соляной кислоты, израсходованный на титрование;

V_{H_2O} - объем оттитрованной воды.

Способы умягчения воды.

Методы осаждения. При использовании метода осаждения катионы кальция и магния переводят в нерастворимые соединения, которые выпадают в осадок. Это достигается путём кипячения или введением химических реагентов. Использование химических реагентов имеет существенное преимущество перед кипячением, так как позволяет осаждать все соли кальция и магния, то есть снижать как временную, так и постоянную жесткость.

Метод ионного обмена. Для снижения жесткости методом ионного обмена используют катионитные колонки – трубки, наполненные катионообменными смолами. При прохождении воды через такую колонку происходит обмен катионов кальция и магния воды на катионы натрия катионита, также возможно очищение воды и от других катионов. Для удаления анионов используют анионообменные смолы, при их использовании протекает обмен аниона из воды на гидроксид-анион из анионита. При последовательном пропускании воды через различные ионообменные смолы (катиониты и аниониты) достигается практически полное обессоливание воды. При достижении равновесия ионообменные смолы перестают умягчать воду, поэтому их регенерируют, пропуская через них концентрированные растворы солей NaCl , NaSO_4 или растворы кислот HCl , H_2SO_4 – для катионитов и растворы щелочей или соды – для анионитов.

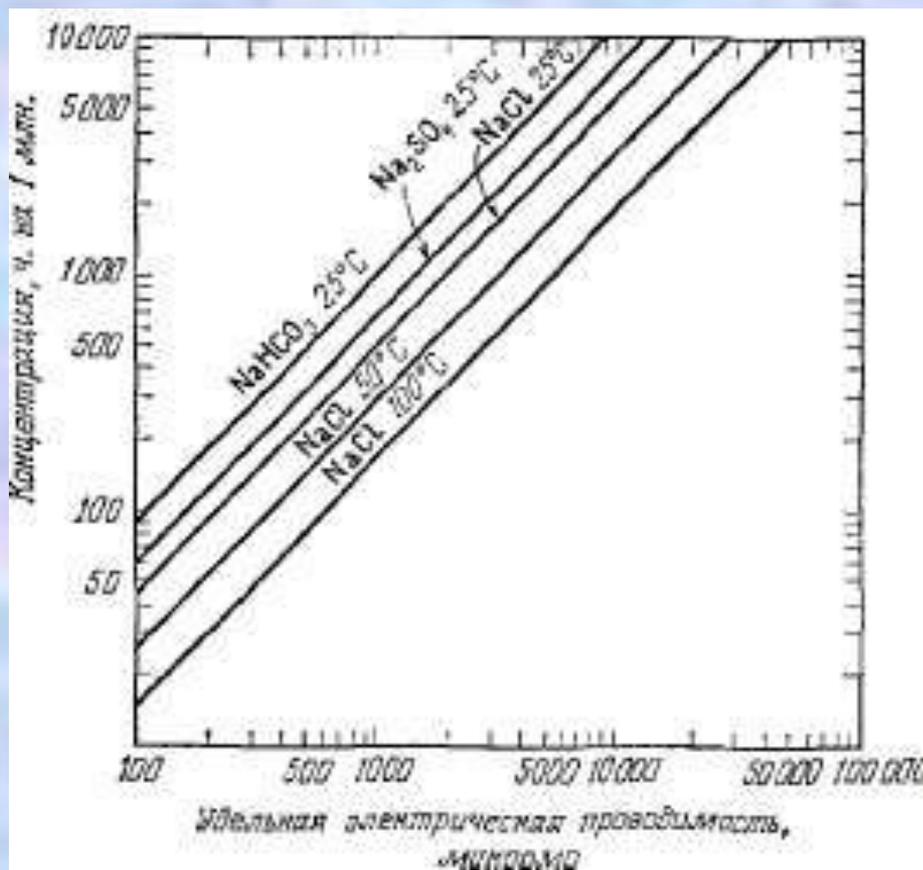
Удельная электрическая проводимость ВОДЫ

Удельная электрическая проводимость воды или удельная электропроводность – это способность одного кубического сантиметра вещества проводить определенный электрический заряд, это свойство водных растворов обусловлено движением ионов под действием электрического поля. Как любой проводник, раствор электролита обладает определенным сопротивлением. Электропроводность — явление обратное электрическому сопротивлению и измеряется единицами, называемыми [Мо, См]. Удельная электропроводность соответствует электропроводности 1 см^3 раствора, находящегося между электродами площадью 1 см^2 и на расстоянии 1 см друг от друга [Мо/см; См/см]. Однако для анализа водных систем принято использовать единицу изменения [мкСм/см]. Удельная электрическая проводимость воды зависит от температуры, характера ионов и их концентрации. Обычно удельная электрическая проводимость воды дается для 25°C , так что она зависит только от концентрации и характера растворенных компонентов. Поскольку удельная электрическая проводимость измеряется очень быстро, по ней можно легко определить химический состав воды.

Удельная электрическая проводимость воды

В настоящее время установлены зависимости электропроводимости от содержания различных ионов, пример приведен на рисунке. Влияние температуры на удельную электрическую проводимость воды особенно видно при исследовании растворов NaCl.

Удельная электрическая проводимость водных растворов различных соединений



Удельная электрическая проводимость воды

Среди распространенных типов природных вод при данной общей минерализации воды, содержащие бикарбонат и сульфат кальция, обычно имеют самую низкую проводимость, а воды, содержащие хлористый натрий, обладают наибольшей проводимостью.

Чистая вода имеет удельную электрическую проводимость 0,055 мкМо при 25°C,
лабораторная дистиллированная вода – от 0,5 до 5 мкМо,
дождевая обычно – от 5 до 30 мкМо,
подземная вода, пригодная для питья – от 30 до 2000 мкМо,
океаническая – от 45000 до 55000 мкМо,
рассолы нефтяных месторождений – более 100000 мкМо.

Хроматографический анализ

Хроматография – динамический сорбционный метод разделения и анализа смесей веществ, а также изучения физико-химических свойств веществ. Он основан на распределении веществ между двумя фазами: неподвижной (твердая фаза или жидкость, связанная на инертном носителе) и подвижной (газовая или жидкая фаза, элюент). Название метода связано с первыми экспериментами по хроматографии, в ходе которых разработчик метода Михаил Семенович Цвет в 1900 году разделял ярко окрашенные растительные пигменты. Он использовал колонку, заполненную карбонатом кальция, для разделения пигментов растительного происхождения. В 1910 – 1930 годы метод был незаслуженно забыт и практически не развивался. С середины XX века и до наших дней хроматография интенсивно развивалась и стала одним из наиболее широко применяемых аналитических методов. Использование хроматографии для определения вида и количества растворенных соединений основан на различиях в скоростях их перемещения в системе несмешивающихся и движущихся относительно друг друга фаз.

Хроматографический анализ

Устройство простейшего хроматографа, предложенного и использованного М. С. Цветом.

Основная часть хроматографа – это колонка. Она содержит хроматографический сорбент – это твердая фаза или жидкость, связанная на инертном носителе выполняет функцию разделения смеси на индивидуальные компоненты. Через колонку циркулирует элюент — подвижная фаза: газ, жидкость или сверхкритический флюид. На выходе колонки имеется детектор, который регистрирует концентрации компонентов смеси. Зависимость концентрации компонентов от времени выхода из колонки называют хроматограммой. Смесь разделяется на отдельные зоны, движущиеся с разными скоростями к выходу из колонки. Время выхода и количество указывают на вид и концентрацию компонента в смеси исходя из калибровочных кривых.

Хроматографический анализ

Обычно хроматографы делят на две большие группы – газовые и жидкостные, по типу используемого элюента. В газовых хроматографах элюентом (газом-носителем) выступает газ (как правило, инертный, в основном используются водород, гелий, азот и аргон), в жидкостной хроматографии носителем является жидкость (как правило, органические растворители, вода и водные растворы используются в особых видах хроматографии, например, в геле-фильтрующей).

Основным конструктивным элементом хроматографов являются колонки. Колонка характеризуется несколькими параметрами: эффективностью, селективностью и ёмкостью.

Хроматографический анализ

Эффективность является мерой расширения пика вещества при его движении вдоль колонки и тесно связана с числом теоретических тарелок — воображаемых участков по длине колонки, в каждом из которых как бы достигается термодинамическое равновесие фаз. Кроме того, на неё влияют такие факторы, как вихревая диффузия, продольная молекулярная диффузия и сопротивление массопереносу. Как правило, число теоретических тарелок в современных капиллярных колонках очень велико – несколько десятков тысяч. Это позволяет, при правильном подборе селективности неподвижной фазы, в подавляющем большинстве случаев разделить все индивидуальные компоненты любой, даже самой сложной, смеси.

Селективность определяется как разница в степени удерживания веществ разной природы на неподвижной фазе. Обычно её выражают через относительное удерживание пары критически важных компонентов пробы (отношение их приведённых времён удерживания). Если это отношение больше 1, то пики могут быть разделены. Селективность колонки зависит от характера взаимодействия определяемого вещества и неподвижной фазы. Эти взаимодействия могут быть как неполярными дисперсионными (силы Ван-дер-Ваальса), так и полярными специфическими (обычно диполи и водородные связи).

Ёмкость колонки связана с её физическими размерами и определяет максимальный объём пробы, который можно ввести в колонку без её «перегрузки», то есть без отклонения пиков от гауссовой формы. Соответственно, ёмкость набивных колонок значительно больше, чем капиллярных.

Хроматографический анализ

Вторым важнейшим элементом хроматографа является детектор, то есть устройство, способное реагировать на изменение концентрации определяемого вещества. Детекторы условно делятся на универсальные и селективные.

К *универсальным* относится детектор по теплопроводности (ДТП). Принцип его действия заключается в изменении температуры нагретой нити при обдувании её газом (пробой) с разной теплопроводностью.

Спектр *селективных* детекторов весьма велик.

Пламенно-ионизационный детектор (ПИД) селективно определяет углеводороды. Принцип его действия заключается в изменении силы тока в плазме водородно-кислородного пламени при попадании в неё горючих соединений углерода.

Пламенно-фотометрический детектор (ПФД) определяет излучение молекул или атомов вещества при их попадании в плазму водородно-кислородного пламени. Теоретически ПФД может определять очень широкий спектр веществ, однако на практике он чаще всего используется при анализе соединений серы, азота и фосфора, а также иногда ртути. Разновидностью ПФД является пульсирующий пламенно-фотометрический детектор (ППФД), отличающийся тем, что в нём горение пламени происходит не постоянно, а импульсами, то есть вспышками, обычно с частотой 2-4 Гц. Периодический характер пламени позволяет проводить временное разделение фронтов свечения разных веществ, например, серы на фоне углерода, то есть селективность ППФД значительно выше, чем у ПФД.

Хроматографический анализ

Термоионный детектор (ТИД) используется для селективного определения азота и фосфора. Он снабжен небольшим керамическим шариком с таблеткой из соли щелочного металла (сульфат рубидия или бромид цезия), нагреваемым до высокой температуры.

Электрозахватный детектор (ЭЗД) снабжен источником электронов, как правило, ^{63}Ni , или альфа-частиц (^{269}Pu). Если в газе, проходящем мимо такого радиоактивного источника, оказываются молекулы, склонные к ионизации, возникает пропорциональный их концентрации ток, который можно измерить. Своеобразной разновидностью электрозахватного детектора является детектор дифференциальной ионной подвижности (ДДИП), весьма компактный и поэтому доступный для использования в портативных хроматографах. Данный детектор может селективно определять сернистые компоненты и непредельные углеводороды в концентрациях до 0,1 ppm.

Хемилюминесцентный детектор (ХЛД) – является одним из самых сложных, однако обладает непревзойдённо высокой чувствительностью для определённых групп компонентов (в частности, серосодержащих — до 0,1 ppb). Перед ХЛД устанавливается ПИД, а в ХЛД используется озонатор.