

ФГБОУ ВПО «ВГУИТ»
Кафедра физической и аналитической химии

Курсовая работа на тему:
«Пьезокварцевое микровзвешивание
солей в воде»

Выполнил: студент группы Х-131 Грибоедова И. А.
Научный руководитель: проф. Кучменко Т. А.

2015 г.

Все воды (природные, промышленные, питьевые, сельскохозяйственные) **классифицируются по содержанию растворенных соединений:**

1. Пресные – до 1 г/дм^3 ;
2. Солоноватые – $1-10 \text{ г/дм}^3$;
3. Соленые – $10 - 50 \text{ г/дм}^3$;
4. Рассолы – больше 50 г/дм^3



Показатель минерализации воды – нормируемый показатель качества

По СанПиН 2.1.4.559-96

для хозяйственно-питьевых целей, сухой остаток не должен превышать **1 г/дм^3** , в особых случаях – **$1,5 \text{ г/дм}^3$** .



Стандартные методы анализа.

Преимущества и недостатки



Гравиметрия

Сушильный шкаф

- + Высокая точность ($< 0,1\%$);
- + Надежность;
- + Анализ нескольких проб одновременно;
- Длительность определений;
- Невысокая селективность весового анализа

Влагомер

- + Высокая точность $\pm 0,1\%$;
- + Надежность;
- + Сокращение длительности определения в несколько раз;
- + Возможна автоматизация измерения;
- Анализ одной пробы;
- Невысокая селективность весового анализа

Кондуктометрия

- + Высокая точность (0,1- 2%);
- + Высокая чувствительность (10^{-4} - 10^{-5});
- + Прост в методике;
- + Быстрота проведения анализа;
- + Возможность исследования окрашенных и мутных растворов;
- + Автоматизация анализа;
- Малая селективность;
- Ошибки за счет примесей постороннего электролита



Цели и задачи работы:

Цель работы:

Разработка нового способа оценки уровня минерализации природных вод

Задачи работы:

1. Освоить стандартные методы анализа природных вод сухому остатку ;
2. Оценить возможность пьезокварцевого микровзвешивания единичным пьезокварцевым резонатором;
3. Разработать методику взвешивания солей единичным сенсором в природной воде;
4. Оценить метрологические характеристики пьезокварцевого микровзвешивания нерастворенных соединений в природной воде

Стандартные методы анализа воды:

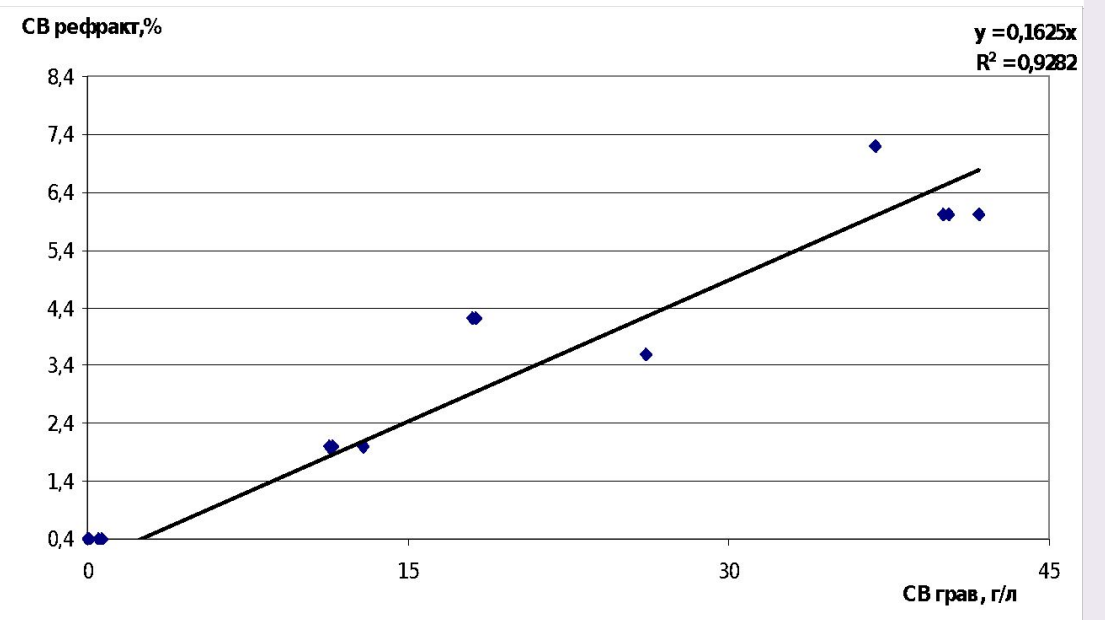
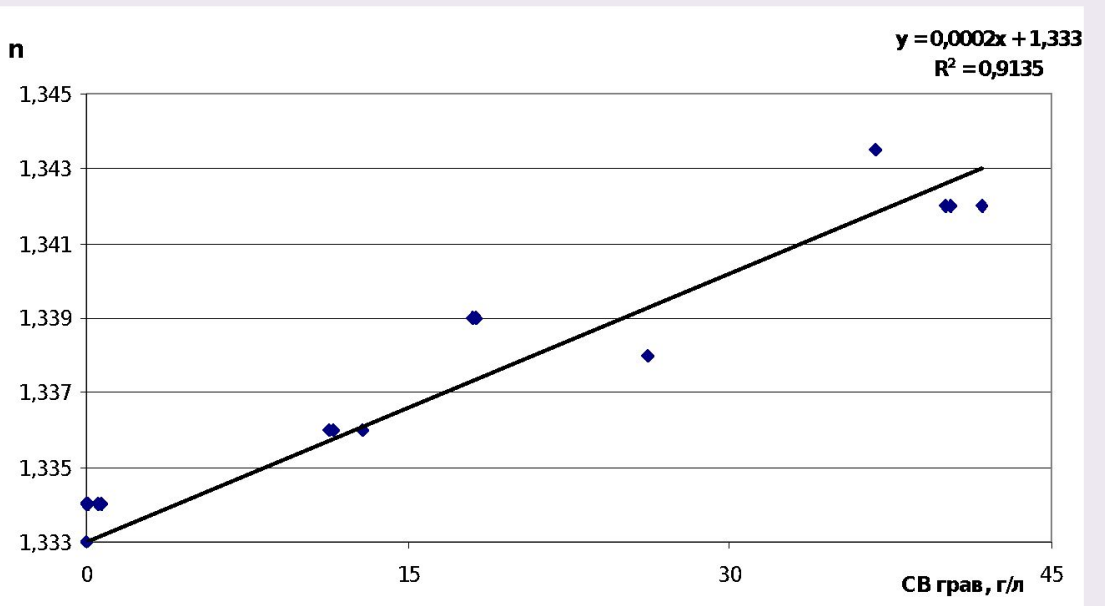
1. **Гравиметрический** – в сушильном шкафу по ПНД Ф 14.1:2.114-97 ;
2. **Кондуктометрический** – на кондуктометре HI 2314-02 ($\pm 1\%$);
3. **Комплексометрический** – титрование комплексоном III с эриохромовым черным Т;
4. **Рефрактометрический** – рефрактометр лабораторный РПЛ-4;

Число повторений $n = 3$

Стандартные показатели анализируемых проб

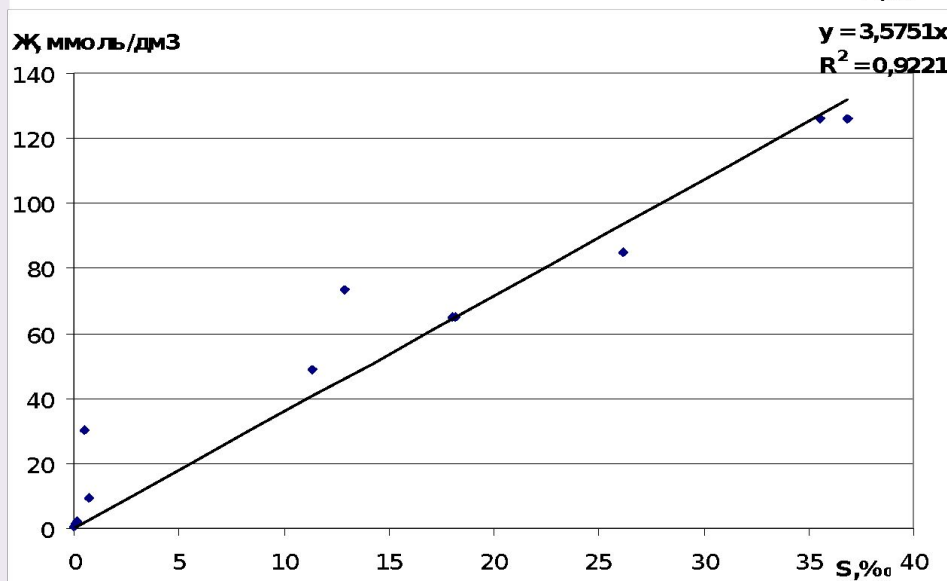
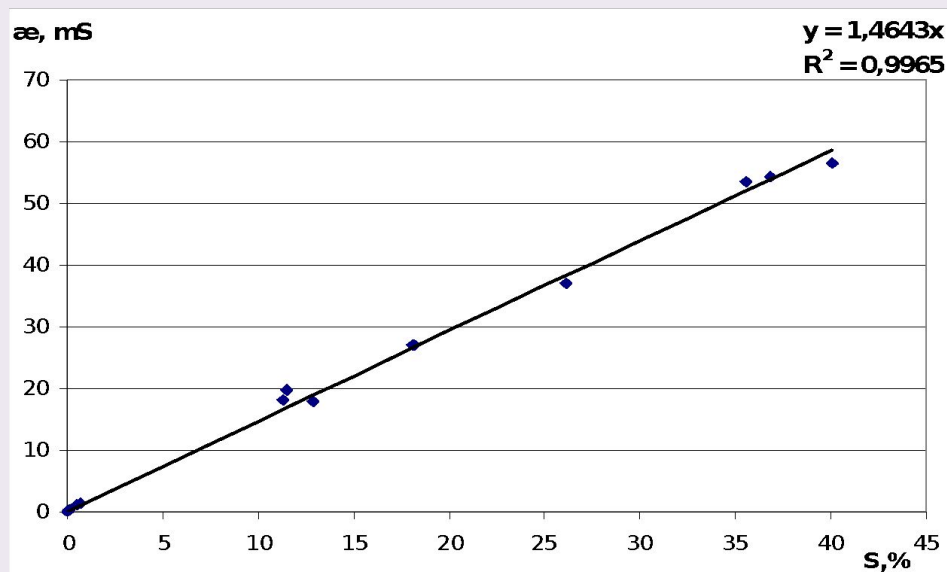
Название воды	Сухие вещества (грав)	σ , mS	J_0 , ммоль/дм ³	Сухие вещества (рефракт)	n
Нева (март 2015)	0,05 ± 0,01	0,20 ± 0.01	1,47	0,4	1,334
Воатинг озеро	0,71 ± 0,06	1,30 ± 0.01	9,20	0,4	1,334
Таганрыгский залив	11,32 ± 8,08	18,20 ± 0.10	48,80	2,0	1,336
Каспийское море	12,89 ± 0,01	17,90 ± 0.10	73,48	2,0	1,336
Черное море 2014	18,16 ± 1,97	27,10 ± 0.10	65,05	4,2	1,339
Белое море	26,18 ± 2,29	36,90 ± 0.10	84,73	3,6	1,338

Корреляционные зависимости показателя преломления от показателя сухие вещества



Наихудшая корреляция наблюдается между показателем преломления и сухими веществами. Объясняется не чувствительностью метода рефрактометрии

Корреляция зависимости электропроводности и жесткости от показателя сухие вещества



Плохая корреляция установлена между жесткостью и сухими веществами

Наилучшая корреляция установлена для показателя электропроводности и сухих веществ, т.к. жесткость определяет только комплексообразующие ионы металлов, а электропроводность зависит от подвижности ионов раствора

Пьезокварцевое микровзвешивание

Пьезокварцевое микровзвешивание - метод измерений, основанный на применении масс-чувствительных пьезорезонаторов

Пьезокварцевые микровесы - измерительные автогенераторные устройства, предназначенные для преобразования изменений массы, присоединенной к поверхности кварцевого пьезорезонатора, в приращение выходных частот

Частота колебаний пьезорезонаторов ОАВ – типа связана с массой вещества на электроде прямо пропорционально и описывается **уравнением Зауэрбрея**:

$$\Delta F = k \cdot \Delta m,$$

Где k – градуировочная константа пьезоэлектрических микровесов,
 Δm – масса вещества на электроде



Преимущества и недостатки

- + Универсальность;
 - + Высокая чувствительность (до 10^{-11} г);
 - + Устойчивость к изменению температуры
 - + Компактность;
 - + Доступность;
 - + Устойчивость к физическому и химическому воздействию кварца и электродов;
 - + Простота аппаратуры
-
- Чувствительность к изменению температуры во время измерений;
 - Хрупкость

Объекты исследования

1. Стандартный раствор NaCl ($c=1.000 \text{ г/дм}^3$)
2. Бидистиллированная вода;
3. Дистиллированная вода;
4. Талая (снеговая) вода;
5. Природная вода с небольшой соленостью (Кировоканский водопровод, Воating озеро, залив Акоба);
6. Соленые воды (Балтийское море, Тагонрогский залив, Азовское море, Белое море);

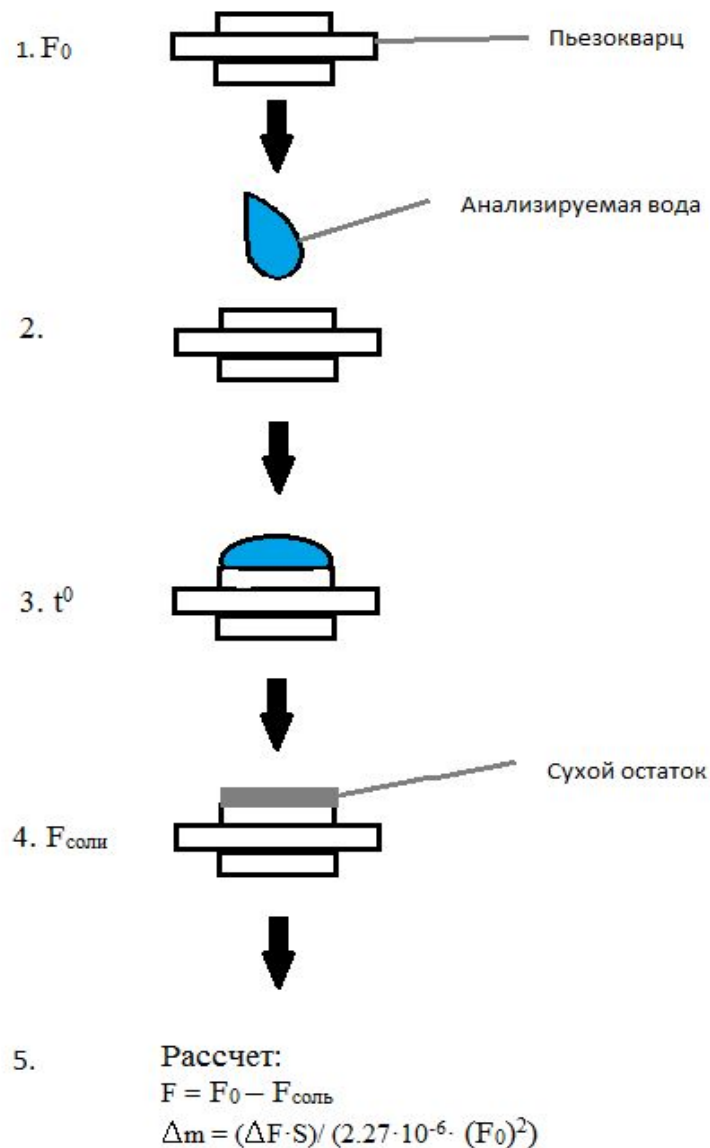
Приборы

1. Анализатор газа «САГО» с одним пьезокварцевым резонатором;
2. Пьезокварцевый резонатор ОАВ-типа с серебрянным покрытием электродов, $F_0 = 10,0$ МГц, $S_{\text{элек}} = 0,2$ см;
3. Микрошприц $V = 10$ мкл;
4. Эксикатор с осушителем;
5. Сушильный шкаф (50-95°C)

Алгоритм одностороннего горизонтального микровзвешивания солей в воде

1. Устанавливание нулевого сигнала пьезокварцевого резонатора $F_0 \pm 1$ Гц;
2. Отбор пробы $V = 1-5$ мкл и нанесение раствора на 1 электрод;
3. Сушка;
4. Охлаждение пьезокварцевого резонатора и измерение конечного сигнала $F \pm 1$ Гц;
5. Расчет Δm по уравнению Зауэрбрея.

Число повторений $n=3$.



Градуировка пьезовесов

По стандартному раствору NaCl с концентрацией 1,000 г/дм³ были отградуированы пьезокварцевые весы с нагрузкой на одну сторону

Введено		Найдено				
Впробы, мкл	m, мкг	F ₀ , Гц	F, Гц	ΔF, Гц	m, мкг	Δ, %
1	1	9982286	9975891	5703	5,0 ± 0,2	3

Формула для нахождения соли в воде:

$$m_{\text{соли}} = \frac{\Delta m}{5}$$

Оптимизация методики пьезокварцевого микровзвешивания

Оценка
чувствительности
метода:

1. Бидистиллированная;
2. Дистиллированная;
3. Талая(снеговая)

Разработка методики
планирования
эксперимента:

1. Пресная
(Кировоканский
водопровод);
2. Средней солёности
(Балтийское море)



Обессоленные воды

$$\left(\begin{aligned} \varepsilon_{\text{бидис}} &= 0,0012 \text{ mS}, & \varepsilon_{\text{дис}} &= 0,0055 \text{ mS}, \\ \varepsilon_{\text{талая}} &= 0,0158 \text{ mS} \end{aligned} \right)$$

$V_{\text{проб}}$ - 1 мкл;

$\tau_{\text{суш}}$ - 15 мин;

$t_{\text{суш}}$ - 95 °С

Для этой категории
вод предлагаемое
решение не пригодно

F0, Гц	F, Гц	Δ F, Гц	Δm, мкг
Бидистиллированная вода			
9989276	9989317	-41	-
Дистиллированная вода			
9991780	9991824	-44	-
Талая снеговая вода			
9990402	9990578	-176	-

Планирование эксперимента для вод с различающейся минерализацией:

Уровни варьирования переменных:

$X_1(-)$ $V_{\text{проб}}$ 1 мкл;

$X_1(+)$ $V_{\text{проб}}$ 5 мкл;

$X_2(-)$ $\tau_{\text{суш}}$ 5 мин.;

$X_2(+)$ $\tau_{\text{суш}}$ 15 мин.;

$X_3(-)$ $t_{\text{суш}}$ 50°C

$X_3(+)$ $t_{\text{суш}}$ 95°C

Матрица планирования 2^3 :

№	Факторы			X_{12}	X_{13}	X_{23}	X_{123}
	V , мкл.	t , °C	τ , мин.				
1	-	-	-	+	+	+	-
2	+	-	-	-	-	+	+
3	+	-	+	-	+	-	-
4	-	-	+	+	-	-	+
5	-	+	-	-	+	-	+
6	+	+	-	+	-	-	-
7	-	+	+	-	-	+	-
8	+	+	+	+	+	+	+

Результаты эксперимента для воды из Кировоканского водопровода

Факторы			F ₀ , Гц	F, Гц	ΔF, Гц	m, мкг	Δ, %	Поведение сенсоров
V, мкл.	t, °C	τ, мин.						
1	50	5	9989835	9988059	1777	1,6 ± 0,6	40	Частота устанавливается быстро
5	50	5	9988931	—			300	Вода полностью не высохла
5	50	15	9987983	9987068	915	0,8 ± 0,7	96	Большой объем воды, трудно размещается на сенсоре
1	50	15	9988970	9987413	1558	1,4 ± 2,3	170	Частота устанавливается быстро
1	95	5	9988419	9986929	1490	1,3 ± 0,4	33	Частота устанавливается быстро
5	95	5	9967394	9966475	919	0,8 ± 0,9	113	Большой объем воды, трудно размещается на сенсоре
1	95	15	9985791	9984165	1627	1,4 ± 2,9	206	Частота устанавливается быстро
5	95	15	9977183	9976747	436	0,4 ± 2,2	561	Большой объем воды, трудно размещается на сенсоре

Результаты эксперимента для воды из Балтийского моря

Факторы			F ₀ , Гц	F, Гц	ΔF, Гц	m, мкг	Δ, %	Поведение сенсоров
V, мкл	t, °C	τ, мин.						
1	50	5	9987039	9963031	24008	21,2 ± 10,6	50	Частота устанавливается долго
5	50	5	9984418	—			400	Вода полностью не высохла
1	50	15	9985873	9961881	23993	21,2 ± 6,9	33	Частота устанавливается в течение 2-5 мин.
5	50	15	9979943	9966765	13178	11,7 ± 24,1	206	Большой объем, трудно разместить на сенсоре
1	95	5	9982538	9966810	15729	13,9 ± 20,2	145	Частота устанавливается долго
5	95	5	9987835	9969074	18761	16,7 ± 4,8	29	Большой объем воды, трудно размещается на сенсоре
1	95	15	9966863	9950571	16292	14,5 ± 3,5	24	Частота устанавливается быстро
5	95	15	9967158	9956106	11053	9,8 ± 19,6	200	Большой объем воды, трудно размещается на сенсоре

Уравнение регрессии для пресной ВОДЫ

$$Y_{\text{пр.в.}} = 190 + 78,4 \cdot X_1 + 38,4 \cdot X_2 + 68,2 \cdot X_3 + 31,2 \cdot X_1 \cdot X_2 - 7,3 \cdot X_1 \cdot X_3 + 86,9 \cdot X_2 \cdot X_3 + 76,1 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3$$

Погрешность определения массы соли после выпаривания воды не допустима для аналитического решения.

Выбранные уровни варьирования факторов **не обеспечивают возможность проведения эксперимента** по определению сухого остатка в малосоленой (пресной) воде

Уравнение регрессии для соленой ВОДЫ

$$Y_{c.в.} = 136 + 73 \cdot X_1 - 36,4 \cdot X_2 - 20,2 \cdot X_3 - 57,9 \cdot X_1 \cdot X_2 + 14,4 \cdot X_1 \cdot X_3 + 32,6 \cdot X_2 \cdot X_3 + 58,6 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3$$

Погрешность	X_2	$t_{\text{сушки}}$
10%	55,14	1313,15 °С
5%	62,29	1474,03 °С
2%	66,57	1570,33 °С

Погрешность	X_3	$\tau_{\text{сушки}}$
10%	5,67	38,35 мин.
5%	5,87	39,35 мин,
2%	5,98	39,90 мин.

Различия в $t_{\text{сушки}}$ не являются удобными. Тем более, что при равном $t_{\text{сушки}}$ Y уменьшается в интервале 2-5%. Это означает что увеличение параметра не приводит к адекватному снижению функции и не целесообразно.

$\tau_{\text{сушки}}$ аналогично воздействует на функцию

Возможная минимальная погрешность микровзвешивания солей морской воды при ранее выбранных уровнях:

$$Y_1: X_1 = -1 \quad X_2 = +1 \quad X_3 = +1$$
$$Y_1 = 23,9 \% \text{ (экспериментальное значение } 23,4\%)$$

и рассчитанных:

$$Y_2: X_1 = -1 \quad X_2 = +1,25 \text{ (} 100 \text{ }^\circ\text{C)} \quad X_3 = +1,35 \text{ (} 17 \text{ мин.)}$$

$$Y_2 = -8677,3\%$$

Отрицательное значение Y_2 подтверждает нецелесообразность измерения и выше ранее выбранных наибольших значений.

Оптимальные условия микровзвешивания растворимых солей в воде с повышенной соленостью ($\kappa=2-12\text{ мС}$; сухой остаток = $1-8 \text{ г/дм}^3$) **с погрешностью не более 25%** является:

$$V_{\text{пробы}} = 1 \text{ мкл} \quad t_{\text{сушки}} = 95^\circ\text{C} \quad \tau_{\text{сушки}} = 15 \text{ мин.}$$

Расширение объектов исследования

1. Упаривание пробы в 5-10 раз из объема 2,5 или 5 мл досуха и растворением разбавлением в 0,5 см³ дистиллированной воды. (с электропроводностью меньше 2 мS, сухой остаток меньше 1 г/дм³);

V, мл	F ₀ , Гц	F, Гц	ΔF, Гц	m, мкг	Δ, %
Кировоканский водопровод					
2,5	9982235	9980787	3532	3,1 ± 0,7	23
5	9984870	9979549	5321	4,7 ± 4,0	85

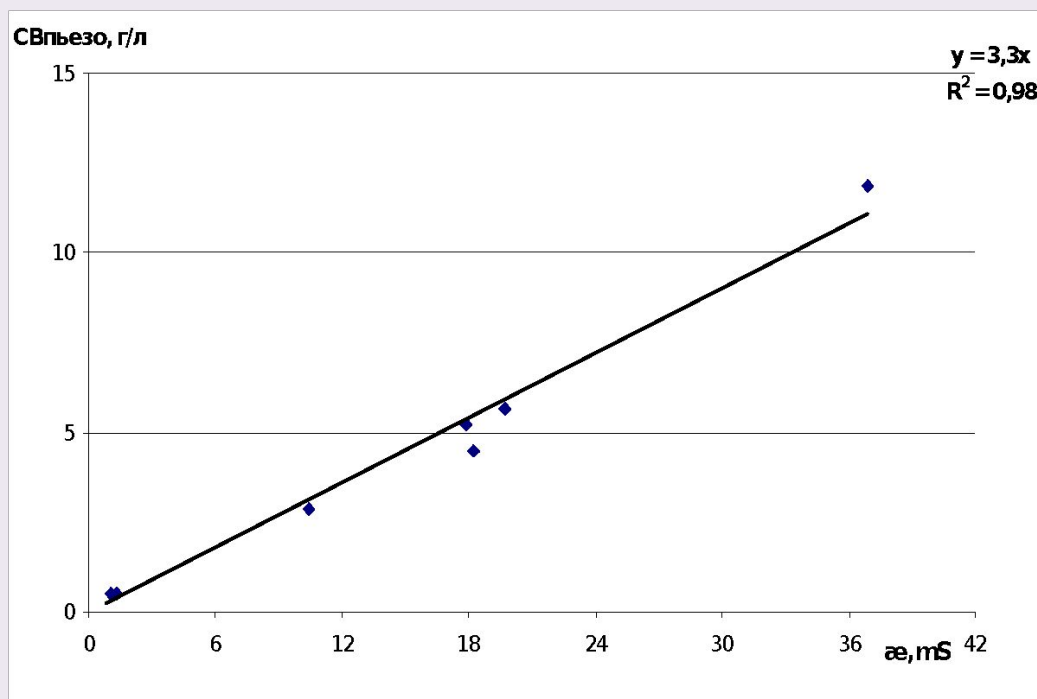
1. Разбавление вод (с электропроводностью выше 12 мS, сухой остаток выше 8 г/дм³)



Результаты пьезокварцевого микровзвешивания

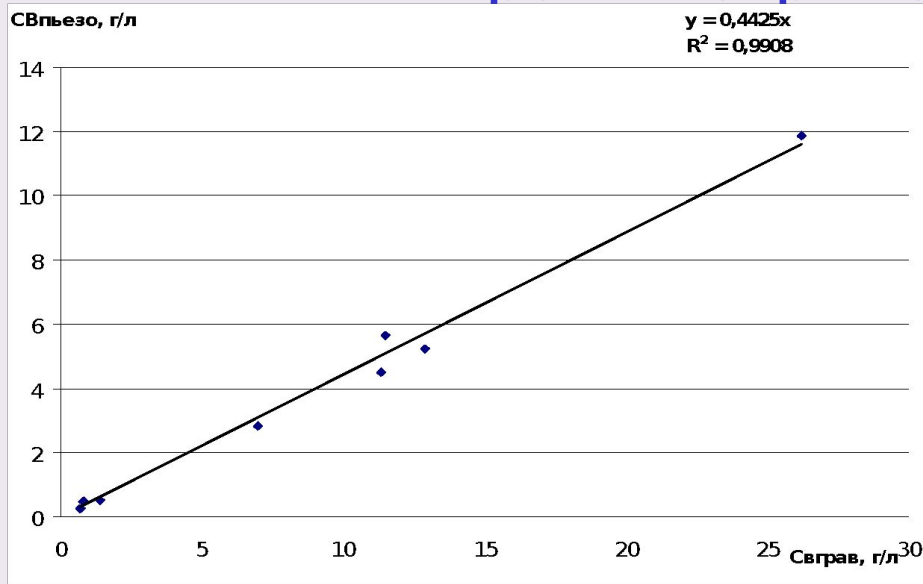
Название воды	ϖ, mS	Разбавление / предконцентрирование	т, мкг
Белое море	$36,90 \pm 0,10$	Разбавление в 3 раза	$11,88 \pm 2,52$
Азовское море	$19,75 \pm 0,10$	Разбавление в 2 раза	$5,64 \pm 1,24$
Таганрогский залив	$18,24 \pm 0,01$		$4,52 \pm 0,90$
Каспийское море	$17,90 \pm 0,10$		$5,10 \pm 1,20$
Балтийское море 25.06.14	$10,97 \pm 0,10$	-	$2,8 \pm 0,68$
Voating озеро	$1,28 \pm 0,01$	Предконцентрирование в 5 раз	$0,48 \pm 0,12$
Залив Акоба	$1,05 \pm 0,01$		$0,50 \pm 0,04$
Кировоканский водопровод	$0,76 \pm 0,01$		$0,25 \pm 0,06$

Корреляционный график сухих веществ (пьезо) от электропроводности



- Установлена высокая степень корреляции между результатами пьезокварцевого микровзвешивания и значений электропроводности. Это доказывает правильность и правомочность применения пьезокварцевого микровзвешивания для оценки сухих веществ в воде.

Корреляционный график сухих веществ пьезокварцевого микровзвешивания от гравиметрического метода



$$СВ_{\text{пьезо}} = 0,4425 \cdot СВ_{\text{грав}}$$

Полученное уравнение можно применять для расчета сухих веществ стандартного показателя

Пробы	По уравнению (1), г/дм ³	Определенно стандартным методом, г/дм ³	Δ, %
1	26,8	26,2	2
2	12,7	11,5	10
3	11,8	12,9	9
4	10,2	11,3	10
5	6,4	7	8
6	1,1	1,4	21
7	0,5	0,7	28
8	1	0,8	25

Общая характеристика методики

	α , mS	Сухие вещества , г/дм ³	Время проботбора, мин	Время измерения, мин	Δ ,%
С предварительным концентрированием	0,1-2	0,05-1	5 - 10	20	25
Без изменения	2-12	1-8	5	20-25	10
С предварительным разбавлением	12 и выше	8 и выше	5 - 10	25	10

Срок службы пьезорезонаторов - 3-4 месяца
(не менее 100 взвешиваний);

Объекты исследования: все воды без взвесей с α от 1 до 100 mS.

Методика возможна для определения показателя качества пищевых продуктов «сухие вещества».

Выводы:

1. Освоили стандартные методы анализа природных вод по нахождению сухого остатка;
2. Оценили возможность пьезокварцевого микровзвешивания единичным пьезокварцевым резонатором;
3. Разработали методику взвешивания солей единичным сенсором в природной воде;
4. Оценили метрологические характеристики пьезокварцевого микровзвешивания нерастворенных соединений в природной воде