

УДК 628.1.038; 543.55

Гаєвський В. Р., к.т.н., доцент, Кочмарський В. З., к.ф.-м.н., проф. (Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне), Гаєвська С. Г. здобувач (Рівненський державний гуманітарний університет, м. Рівне)

КОНДУКТОМЕТРИЧНО-ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ВУГЛЕКИСЛОТИ

Одночасно методами кондуктометрії і потенціометрії досліджено водний розчин вуглекислоти (H_2O+CO_2) у широкому діапазоні вмісту CO_2 . Для такої системи перевірено залежності pH і pCO_2 розчину від електропровідності в діапазоні pH 4...5.5. Результати досліджень підтвердили теоретичні залежності з похибками, що не перевищують $\pm 2.5\%$.

Ключові слова: карбонатна водна система, pH -потенціометрія, pCO_2 -потенціометрія, кондуктометрія, електропровідність, водні розчини електролітів.

Вступ. Водні розчини вуглекислоти є одними з найпоширеніших в природі, оскільки вони формуються при контакті атмосферного повітря з водним середовищем і тому така система досліджувалась багатьма авторами різних науково-технічних напрямів [1]. В даній роботі досліджується чиста карбонатна водна система (КВС), яка утворюється шляхом змішування деіонізованої води з вуглекислим газом (CO_2+H_2O) з точки зору одночасного багатопараметричного приладового контролю. Такі системи широко використовуються у водопідготовці різних галузей промисловості таких як енергетика, металургія, хімічна, харчова промисловість та ін., тому результати роботи можуть бути використані для технологічного контролю підготовки глибоко очищеної води.

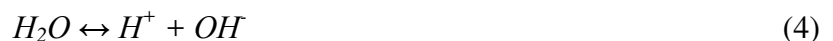
Теоретичні відомості. При взаємодії вуглекислого газу з водою утворюється вуглекислота за реакцією (1):



яка в подальшому дисоціює за першим і другим ступенями – рівняння (2) і (3):



В процесі дисоціації зміщується кислотно-лужна рівновага, яка буде зміщувати також реакцію дисоціації води (4)



Рівняння (1)-(4) є теоретичною основою КВС, і кількісні співвідношення між компонентами КВС, враховуючи, що система є термодинамічно рівноважною встановлюються за виразами для термодинамічних констант дисоціації вугільної кислоти (5), (6), константи дисоціації води (7).

$$K_1 = \frac{HCO_3^- \cdot H^+}{CO_2}, \quad (5)$$

$$K_2 = \frac{CO_3^{2-} \cdot H^+}{HCO_3^-}, \quad (6)$$

$$K_w = H^+ \cdot OH^-, \quad (7)$$

де K_1 , K_2 , K_w – константи дисоціації вугільної кислоти першого та другого ступеня і вираз для константи дисоціації води, відповідно, які згідно [2] для $t = 25$ °C становлять: $K_1 = 1.72 \cdot 10^{-4}$, $K_2 = 4.40 \cdot 10^{-11}$, $K_w = 1.00 \cdot 10^{-14}$. Оскільки КВС є іоногенною системою, то необхідно використати також рівняння електронейтральності (8):

$$C_{H^+} = C_{HCO_3^-} + 2C_{CO_3^{2-}} + C_{OH^-}. \quad (8)$$

Щоб знайти зв'язок між контролюючими систему параметрами, а саме pH та електропровідністю, необхідно знайти концентрації іонних компонентів. Оскільки одна із іонних компонентів (H^+) вимірюється і є відомою, то розв'яжемо систему (5)-(8) відносно незалежного відомого параметра H^+ . Вирази для концентрацій іонних компонентів розчину (HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^-), в залежності від H^+ будуть такі:

$$C_{HCO_3^-} = \frac{\frac{H^+}{\gamma_{H^+}} - \frac{K_w}{H^+ \cdot \gamma_{OH^-}}}{1 + \frac{K_2 \cdot \gamma_{HCO_3^-}}{H^+ \cdot \gamma_{CO_3^{2-}}}}, \quad (9)$$

$$C_{CO_3^{2-}} = \frac{\frac{H^+}{\gamma_{H^+}} - \frac{K_w}{H^+ \cdot \gamma_{OH^-}}}{1 + \frac{K_2 \cdot \gamma_{HCO_3^-}}{H^+ \cdot \gamma_{CO_3^{2-}}}}, \quad (10)$$

$$C_{OH^-} = \frac{K_w}{\gamma_{OH^-} \cdot H^+}, \quad (11)$$

де γ_x – коефіцієнти активностей компонентів x , розрахованих за рівнянням Дебая-Хюккеля другого наближення [3].

Розрахунок компонентів за співвідношеннями (5)-(8) показаний на рис. 1, де C (%) – молярні концентрації вуглекислих сполук у відсотках, від їх загального вмісту.

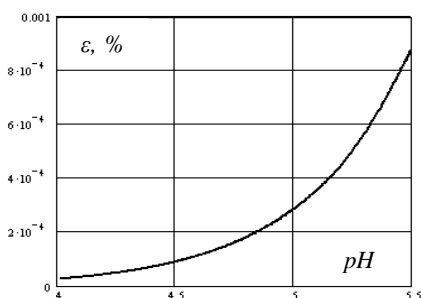


Рис. 1. Відносна різниця (ϵ) електропровідностей, розрахованих за (12) і (14)

Враховуючи всі компоненти іонної підсистеми, на основі закону Кольрауша про незалежність іонних рухливостей [3], при прямуванні ступеня дисоціації до одиниці (оскільки молярні концентрації менше 10^{-3} моль/дм³), рівняння для розрахунку електропровідності системи буде таким:

$$\chi = (C_{HCO_3^-} \cdot \lambda_{HCO_3^-} + 2 \cdot C_{CO_3^{2-}} \cdot \lambda_{CO_3^{2-}} + C_{H^+} \cdot \lambda_{H^+} + C_{OH^-} \cdot \lambda_{OH^-}), \quad (12)$$

де C_x – концентрація компонента X , вказаного в індексованій позиції, λ_x – іонна рухливість компонента X , вказаного в індексованій позиції. Звичайно, таке рівняння є певним наближенням, яке необхідно співставляти з похибками експериментального обладнання.

У випадку сатурації і дегазації деіонізованої води CO_2 водневий показник змінюється у діапазоні $pH = 4 \dots 5.5$. Розрахунки показують [4], що у такому діапазоні pH основними компонентами KBC є CO_2 і HCO_3^- а максимальний вміст карбонат-іонів (CO_3^{2-}) за розрахунками не буде перевищувати 10^{-3} % і, таким чином, його вкладом в електропровідність можна знехтувати, оскільки значення іонних рухливостей HCO_3^- і CO_3^{2-} є близькими. Максимальний вміст гідроксид-іонів (OH^-) згідно K_w по відношенню до вмісту іонів водню та гідрокарбонат-іонів ($H^+ + HCO_3^-$) у даному діапазоні pH за розрахунками не буде перевищувати 0,08 % і тому, його вкладом в електропровідність також можна знехтувати. Враховуючи вище сказане, рівняння електронейтральності для даних умов з похибкою, яка не перевищує 0,1 % буде:

$$H^+ = HCO_3^-, \quad (13)$$

тоді рівняння (12) можна записати у вигляді:

$$\chi = C_{H^+} \cdot (\lambda_{HCO_3^-} + \lambda_{H^+}). \quad (14)$$

Співставлення значень електропровідностей, розрахованих за (12) і (14) показало, що їх відносна різниця не перевищує 0.001 % (рис. 1).

Оскільки, в даних експериментах вимірювався показник іонів водню pH , який пов'язаний з активністю іонів водню a_{H^+} , співвідношенням

$$a_{H^+} = 10^{-pH}, \quad (15)$$

то необхідно використати рівняння зв'язку активності з концентрацією:

$$\frac{a}{\gamma} = C, \quad (16)$$

де C – концентрація розчину.

Для даного діапазону концентрацій ($10^{-4} \dots 10^{-3}$ моль/дм³) $\gamma \approx 1$, тобто $a \approx C$, вираз (16) набуде вигляду:

$$\chi = a_{H^+} \cdot (\lambda_{HCO_3^-} + \lambda_{H^+}), \quad (17)$$

З виразу (16) отримуємо, що

$$a_{H^+}(\chi) = \left(\frac{\chi}{\lambda_{HCO_3^-} + \lambda_{H^+}} \right), \quad (18)$$

і тоді, формула для розрахунку показника іонів водню за значеннями електропровідності, буде такою:

$$pH = -\lg(a_{H^+}(\chi)). \quad (19)$$

Далі, із (5) – (8), з врахуванням, що для нейтрального компонента концентрації рівні активностям, отримуємо:

$$a_{CO_2} = \frac{\frac{a_{H^+}}{\gamma_{H^+}} - \frac{K_w}{\gamma_{OH^-} \cdot a_{H^+}}}{\frac{K_1}{\gamma_{HCO_3^-} \cdot a_{H^+}} + \frac{2 \cdot K_1 \cdot K_2}{\gamma_{CO_3^{2-}} \cdot a_{H^+}^2}} \quad (20)$$

Аналіз показує [4], що у діапазоні pH при якому відбувається калібрування у даних умовах (розчин вуглекислоти у деіонізованій воді) з похибкою, яка не перевищує 0.01% можна записати:

$$a_{CO_2} = \frac{a_{H^+}^2 \cdot \gamma_{HCO_3^-}}{K_1 \cdot \gamma_{H^+}}. \quad (21)$$

Враховуючи, що в даних умовах з похибкою, яка не перевищує 0.005%, $\gamma_{H^+} \approx \gamma_{HCO_3^-}$ і з врахуванням (15) запишемо:

$$pCO_2 = -\log \left(\frac{\chi^2}{K_1 \cdot 10^6 \cdot (\lambda_{HCO_3^-} + \lambda_{H^+})^2} \right). \quad (22)$$

Вираз (22) є формулою для калібрування pCO_2 – датчика. за даними електропровідності (χ) у діапазоні pH 4÷5.5.

Експериментальна частина. Для виконання експериментів використали спеціально розроблений у фізико-технологічній лабораторії водних систем багатопараметричний аналізатор якості водних систем [5]. Калібрувальний дослід роблять так. У термостатовану комірку 1 (рис. 2) заливають деіонізовану воду і при необхідності додають електроліт KCl . У цю ж комірку поміщають pH -електрод – 2, електрод порівняння – 3, давач pCO_2 – 4, давач електропровідності – 5 і давач температури – 6. Розчин термостатують за допомогою термостата – 7 при температурі $25 \pm 0,1$ °C. Через розчин пропускають вуглекислий газ з балону 8 до досягнення концентрації CO_2 , близької до насичення.

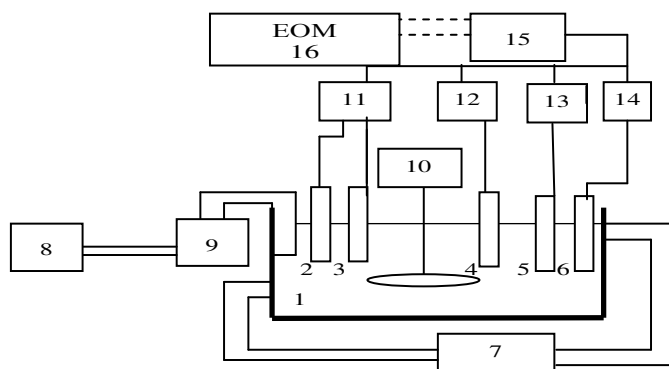


Рис. 2. Блок-схема установки для кондуктометрично-потенціометричних досліджень

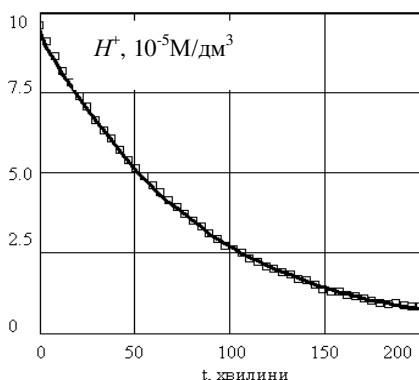


Рис. 3. Експериментальні (-) і розраховані (□) значення pH

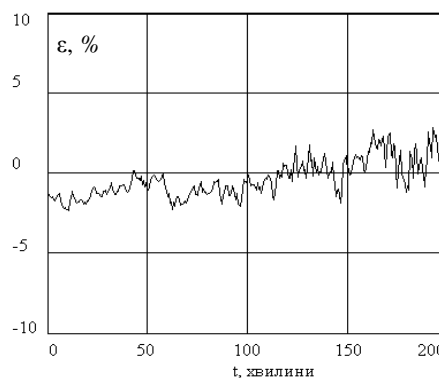


Рис. 4. Похибка між розрахованими і експериментальними значеннями pH

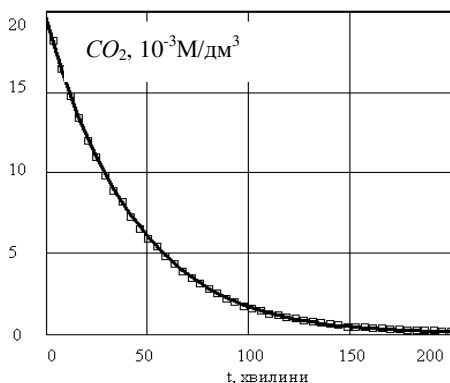


Рис. 5. Експериментальні (-) і розраховані (□) значення CO_2

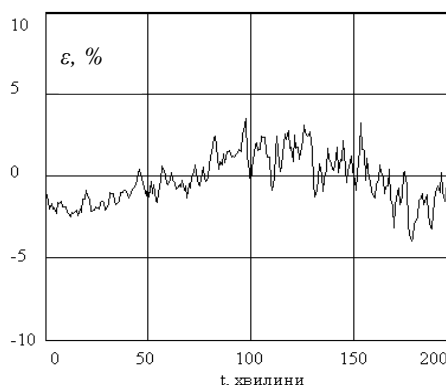


Рис. 6. Похибка між розрахованими і експериментальними значеннями CO_2

При пропусканні вуглекислого газу постійність його витрати контролюють за допомогою ротаметра 9. Після досягнення концентрації CO_2 , близької до насичення, розчин дегазують, перемішуючи його механічною мішалкою – 10. Сигнал від pH -електродної пари – 2 - 3, pCO_2 – давача – 4 і давача температури – 5 надходив на відповідні перетворювачі 11, 12, 13 а від давача електропровідності на прецизійний кондуктометр LM-302 (Німеччина) – 14. Далі, з перетворювачів і кондуктометра, сформовані електричні сигнали надходили на плату АЦП – 15 і записувались у пам'ять комп'ютера – 16. Таким чином, базою даних такого експерименту були значення електропровідності χ і pH . За виміряними значеннями електропровідності розраховували pH і pCO_2 розчину за співвідношеннями (19) і (22) відповідно.

Аналіз результатів. На рис. 3 порівнюються значення активностей іонів водню (H^+),

розраховані за експериментальними значенням електропровідності за співвідношеннями (18) і (19) та значення H^+ , виміряні pH -електродною парою. Із рис. 4 видно, що відносна похибка такого порівняння не перевищує $\pm 2.5\%$. На рис. 5 порівнюються значення концентрацій вільної вуглекислоти CO_2 , розраховані за експериментальними значенням електропровідності за співвідношенням (22) та значення, виміряні датчиком pCO_2 . Із рис. 6 видно, що відносна похибка такого порівняння не перевищує $\pm 2.5\%$.

Висновки

1. На основі розрахунків концентрацій іонних компонентів карбонатної водної системи встановлено залежність електропровідності водного розчину вуглекислоти від pH .

2. При одночасному вимірюванні електропровідності, pH і pCO_2 встановлено, що похибка між розрахованими за електропровідністю значеннями $pCO_2(\chi)$ та $pH(\chi)$ і експериментально виміряними не перевищує $\pm 2.5\%$.

3. Результати вимірювань дають підставу стверджувати про можливість комплексного одночасного кондуктометрично-потенціометричного контролю карбонатних водних систем, що може бути корисним в різних технологічних процесах.

1. Заводнов С. С. Карбонатное и сульфидное равновесие в минеральных водах / С. С. Заводнов – Л. : Гидрометеорологическое издательство, 1965. – 119 с.
2. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье – М. : Химия, 1989. – 448 с.
3. Робинсон Р. А. Растворы электролитов / Р. А. Робинсон, Р. Г. Стокс пер. с англ. – М., 1963. – 647 с.
4. Гаєвський В. Р. Калібрування потенціометричного pH -давача / В. Р. Гаєвський // Вісник НУВГП. Збірник наукових праць. Технічні науки. – Вип 4 (64). – Рівне : НУВГП, 2013. – С. 399–405.
5. Гаєвський В. Р. Метрологічні дослідження і випробовування аналізатора водних систем "АКВА" / В. Р. Гаєвський, В. З. Кочмарський // Збірник статей III наук. – техн. конф. УДАВГ. – Ч. 5. – Рівне, 1997. – С. 7–10.

Рецензент: д.т.н., професор Хлапук М. М. (НУВГП)

Haievskiy V. R., Candidate of Engineering, Senior, Associate Professor, Kochmarskiy V. Z., Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Professor (National University of Water Management and Nature Resources Use, Rivne), **Haievskaya S. H., Applicant** (Rivne State Humanitarian University, Rivne)

CONDUCTOMETRIC-POTENTIOMETRIC STUDIES OF AQUEOUS SOLUTIONS OF CARBON DIOXIDE

At the same time methods conductometry and potentiometry investigated aqueous solution of carbonic acid (H_2O+CO_2) in a wide range of CO_2 . For such a system, checked the dependence of the pH and pCO_2 of the solution from the electric conductivity in the range of pH 4...5.5. The research results have confirmed the theoretical dependence with errors not exceeding $\pm 2.5\%$.

Keywords: carbon water system, pH -potentiometry, pCO_2 -potentiometry, conductometry, conductivity, water solutions of electrolytes.

Гаевский В. Р., к.т.н., доцент, Кочмарский В. З., к.ф.-м.н., проф. (Национальный университет водного хозяйства и природопользования, г. Ровно), **Гаевская С. Г., соискатель** (Ровенский государственный гуманитарный университет)

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКО-ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ УГЛЕКИСЛОТЫ

Одновременно методами кондуктометрии и потенциометрии исследован водный раствор углекислоты (H_2O+CO_2) в широком диапазоне содержания CO_2 . Для такой системы проверено зависимость pH и pCO_2 раствора от электропроводности в диапазоне pH 4...5.5. Результаты исследований подтвердили теоретические зависимости с погрешностями, не превышающими $\pm 2.5\%$.

Ключевые слова: карбонатная водная система, pH -потенциометрия, pCO_2 -потенциометрия, кондуктометрия, электропроводность, водные растворы электролитов.