

Descriere:

Invenția se referă la metodele fizico-chimice de analiză a substanțelor, în special la determinarea instrumentală a alcalinității apei și soluțiilor apoase.

Este cunoscută metoda chimică de determinare a alcalinității apei bazată pe procedura de titrare, care presupune adăugarea la proba de apă analizată a 2-3 picături de soluție de metiloranj (indicator), dozarea riguroasă a unei soluții de acid, de obicei 0,1 N HCl, agitarea continuă a probei analizate și depistarea momentului de schimbare (trecere) a culorii din galben în roz. Pentru o titrare mai eficace este de dorit a se lucra cu martor - altă probă dozată analog. Pentru determinarea mai precisă a alcalinității apei proba se barbotează preventiv cu aer. Substanțele în suspensie trebuie să fie înlăturate în prealabil prin filtrare [1].

Însă metoda cunoscută are următoarele dezavantaje: precizie joasă ($\pm 15...20\%$); volum mare de muncă manuală, care include pregătirea prealabilă a vaselor și echipamentelor necesare, prepararea soluției de HCl pentru titrare, barbotarea preventivă cu aer a probei de apă analizate, dozarea (titrarea) acidului HCl cu atenție până la depistarea schimbării culorii, titrarea unei probe adăugătoare (care servește ca martor); consum mare de timp (> 20 min) necesar pentru determinarea alcalinității într-o probă de apă; dificultăți la efectuarea analizei apei în condiții de câmp (în afara laboratoarelor specializate) și la analiza soluțiilor colorate; utilizarea reagenților chimici - metiloranj și HCl, ceea ce în afară de costul ridicat mai prezintă și un pericol permanent când se lucrează cu ele.

Problema pe care o rezolvă invenția este de a elabora o metodă instrumentală, care ar asigura o precizie mai înaltă la determinarea alcalinității apei și soluțiilor apoase, inclusiv a celor colorate, ar reduce timpul și volumul de muncă manuală necesare la efectuarea unei analize, ar exclude utilizarea reagenților chimici și ar permite automatizarea procesului de determinare a alcalinității.

Problema se soluționează prin introducerea probei analizate într-o celulă electrochimică, divizată prin intermediul unei membrane cationice în compartimentele anodic și catodic, efectuarea electrolizei probei analizate, aplicând un curent continuu cu o valoare constantă a intensității curentului, măsurarea dependenței căderii de tensiune în compartimentul anodic în funcție de timp, determinarea timpului în care se atinge valoarea maximă a căderii de tensiune și determinarea alcalinității cu ajutorul relației:

$$A = K \cdot I \cdot \tau$$

unde:

A - alcalinitatea probei analizate, mg-Eq/L;

K - constanta celulei electrolitice, care se determină pe cale experimentală, folosind soluții standard (soluții cu alcalinitate cunoscută), mg-Eq/(L·C);

I - valoarea intensității curentului continuu aplicat, A;

τ - timpul în care se atinge valoarea maximă a căderii de tensiune în compartimentul anodic, s.

Esența invenției se explică cu ajutorul figurilor, care reprezintă:

- Fig. 1, schema de principiu a realizării metodei electrochimice de determinare a alcalinității,

- Fig. 2, dependența "cădere de tensiune în compartimentul anodic - timpul electrolizei".

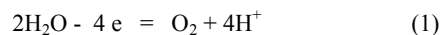
Celula electrolitică este construită din corpul 1, membrana cationică 2, care desparte celula în compartimentul anodic 3 și compartimentul catodic 4, anodul 5 și catodul 6, care se amplasează în compartimentele corespunzătoare. Anodul 5 se alege din grupa de materiale anodice inerte, de exemplu: platină, OPTA, grafit, e.a. și se amplasează vertical, lipit de peretele opus membranei al celulei, acoperind în întregime acest perete. Catodul 6 se confecționează din oțel inoxidabil, nichel, grafit sau alte materiale cu stabilitate chimică înaltă, se amplasează vertical în compartimentul catodic în plan paralel cu anodul în așa fel încât câmpul electric dintre electrozi să fie uniform.

Conductoarele 7 și 8 servesc pentru a conecta celula electrolitică, respectiv anodul 5 și catodul 6, la o sursă de curent continuu stabilizat (nu este prezentată pe desen). Electrodele 9, amplasate în compartimentul anodic în imediată apropiere de membrană, servesc pentru măsurarea căderii de tensiune în compartimentul anodic pe parcursul electrolizei. Prin intermediul conductoarelor 10 și 11 această cădere de tensiune se măsoară cu voltmetrul 12, iar dispozitivul 13 măsoară timpul (durata) electrolizei. Funcțiile aparatelor 12 și 13 pot fi îndeplinite efectiv de un potențiometrul cu înregistrare de tipul KCI-4 sau de un aparat mai modern bazat pe microprocesor, care măsoară simultan tensiunea și timpul.

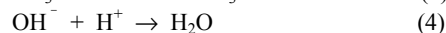
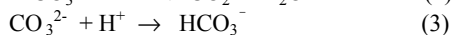
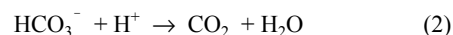
Metoda propusă se realizează în felul următor:

Se ia un volum predeterminat de apă (soluție) de analizat și se introduce în compartimentul anodic 3 al celulei electrolitice. Compartimentul catodic 4 se completează până la același nivel cu apă din aceeași sursă sau cu o altă soluție. Se pornește procesul de electroliză a probei analizate prin aplicarea unui curent continuu de valoare constantă de la o sursă de curent continuu stabilizat. Simultan cu conectarea sursei de curent se conectează aparatele 12 pentru măsurarea căderii de tensiune în zona anodică și 13 pentru măsurarea timpului procesului de electroliză.

Din momentul aplicării curentului electric, la anodul 5 începe procesul de descompunere electrochimică a apei conform reacției:



Ionii de hidrogen, produși la anod, la rândul lor, promovează reacțiile de neutralizare a alcalinității în proba de apă (soluție) din compartimentul anodic:



În același timp, sub influența câmpului electric, are loc mișcarea orientată și, prin urmare, transferul cationilor (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , etc.) din zona anodic 3 prin membrana 2 în compartimentul catodic 4. Deoarece membrana 2 este permeabilă numai pentru cationi, se exclude transferul anionilor din compartimentul 4 în compartimentul 3.

Decurgerea reacțiilor (2), (3) și (4) duce la micșorarea concentrației anionilor în compartimentul anodic, iar procesul de migrare electrică a cationilor din compartimentul anodic în cel catodic duce la micșorarea concentrației de cationi în zona anodică.

Datorită acestor procese, conductivitatea electrică a soluției din zona anodică de asemenea se micșorează. Prin urmare, la curent constant, creșterea de tensiune în zona anodică creează (Fig. 2, sectorul 1). Creșterea valorii căderii de tensiune în zona anodică va avea loc totuși timp, cât ionii de hidrogen produși pe cale electrochimică la anod se vor consuma în reacțiile (2), (3), (4), adică până la momentul neutralizării complete a alcalinității din proba tratată în zona anodică. Continuarea procesului de electroliză duce la creșterea concentrației de ioni de hidrogen în zona anodică. Datorită mobilității electrice extrem de înalte a ionilor de hidrogen, continuarea procesului de electroliză este însoțită de o creștere substanțială a conductivității electrice în zona anodică și o descreștere corespunzătoare a valorii căderii de tensiune în compartimentul anodic (Fig. 2, sectorul 2). Deci, momentul când se înregistrează valoarea maximă a căderii de tensiune în zona anodică la electroliza probei de apă analizată poate servi ca semn de finalizare a procesului de titrare a alcalinității apei, realizat cu acid (ioni de hidrogen) produs pe cale electrochimică. Cantitatea de ioni de hidrogen produși la anod și, ulterior, consumați la titrarea alcalinității probei de apă analizată este direct proporțională cu valoarea curentului de electroliză I și cu durata procesului de electroliză τ până la momentul înregistrării maximumului valorii căderii de tensiune în zona anodică. Alcalinitatea (A) a probei analizate se determină după formula:

$$A = K \cdot I \cdot \tau \quad [\text{mg-Eq/L}] \quad (5)$$

Coefficientul de proporționalitate K este o mărime constantă pentru fiecare celulă electrolitică destinată pentru măsurarea alcalinității apei. Valoarea constantei K depinde de forma, dimensiunile geometrice și amplasarea (aranjarea) reciprocă a elementelor celulei electrolitice corespunzătoare. Constanta K se determină din relația (5), efectuând electroliza unor probe de apă cu alcalinitatea cunoscută (A_0), cu curent continuu cu intensitate constantă I_0 de valoare cunoscută și măsurând durata de timp τ_0 până la înregistrarea maximumului valorii căderii de tensiune în zona anodică.

Esența metodei

Un volum predeterminat de apă (soluție) în care se va determina alcalinitatea, se toarnă în compartimentul anodic al celulei electrochimice. În compartimentul catodic se adaugă până la același nivel soluție de același fel sau o soluție arbitrară, de exemplu de NaCl, cu conductibilitate mai mare decât a soluției de analizat.

La aplicarea curentului electric la anod va decurge preponderent reacția electrochimică de descompunere a apei cu degajare de oxigen și producere de acid - ioni de hidrogen.

Sub acțiunea câmpului electric, datorită utilizării membranei cation-selective va avea loc migrarea orientată a cationilor (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , etc.) din zona anodică în zona catodică prin această membrană.

Astfel descompunerea ionilor de bicarbonat (carbonat) și transportul prin migrație electrică a unei cantități echivalente de cationi duce la micșorarea continuă a concentrației ionice în zona anodică și corespunzător a conductibilității electrice a anolitolului. La curent constant, odată cu micșorarea conductibilității anolitolului se înregistrează o creștere a căderii de tensiune în zona anodică. Valoarea minimă a conductibilității și corespunzător valoarea maximă a tensiunii măsurate coincide cu momentul finalizării procesului de titrare (neutralizare) a ionilor de bicarbonat, deoarece producerea ulterioară a ionilor de hidrogen, care nu mai sunt consumați în reacțiile 2-4, duce la o creștere bruscă a conductibilității anolitolului, datorită participării mai active a ionilor de hidrogen cu mobilitate înaltă în procesul de migrație. Figura 2 ilustrează evoluția valorilor conductibilității electrice a probei de apă din zona anodică (anolitul) și a tensiunii măsurate între anod și electrodul auxiliar, pe parcursul procesului de electroliză.

Din cele expuse rezultă că problema se soluționează prin aceea că proba de apă analizată (examinată) se titrează cu acid produs pe cale electrochimică (la anod) în compartimentul anodic al unei celule electrochimice, divizate prin intermediul unei membrane cation-selective în compartimentele anodic și catodic; valoarea alcalinității apei fiind proporțională cu curentul de electroliză și durata electrolizei, momentul de finalizare a titrării se determină prin depistarea maximumului în evoluția valorii căderii de tensiune măsurate în zona anodică.

Exemplu de realizare a metodei

S-a confecționat din sticlă organică o celulă electrolitică de formă dreptunghiulară (fig.1), divizată cu ajutorul unei membrane cationice în două compartimente (camere). În camera anodică, lipită de peretele opus membranei, s-a amplasat un anod inatacabil de tip OPTA (titan acoperit cu un film de oxizi 30% TiO_2 + 70% RuO_2) de formă dreptunghiulară cu dimensiunile 35x50 mm. În calitate de catod s-a folosit o plasă (placă) din oțel inoxidabil cu dimensiunile 35x50 mm, care s-a amplasat în camera catodică vertical în plan paralel cu anodul. Camera anodică avea volumul de lucru de 25 cm^3 , iar camera catodică - 75 cm^3 .

Folosind apă distilată și sărurile de NaHCO_3 și K_2SO_4 s-au preparat 5 soluții etalon (de referință), toate având concentrația sumară de 20 mg-Eq, iar raportul dintre concentrațiile NaHCO_3 și K_2SO_4 - diferit, și anume:

- Sol. Nr. 1 - 2 mg-Eq/L NaHCO_3 + 18 mg-Eq/L K_2SO_4 ;
- Sol. Nr. 2 - 4 mg-Eq/L NaHCO_3 + 16 mg-Eq/L K_2SO_4 ;
- Sol. Nr. 3 - 6 mg-Eq/L NaHCO_3 + 14 mg-Eq/L K_2SO_4 ;
- Sol. Nr. 4 - 8 mg-Eq/L NaHCO_3 + 12 mg-Eq/L K_2SO_4 ;
- Sol. Nr. 5 - 10 mg-Eq/L NaHCO_3 + 10 mg-Eq/L K_2SO_4 .

Pentru a putea folosi o celulă electrolitică la măsurarea alcalinității este necesar, mai întâi, de a determina constanta celulei K . Pentru determinarea constantei K s-a folosit soluția N° 3 și s-a procedat în felul următor: 25 mL de Sol. N° 3 s-au turnat în camera anodică și 75 mL în camera catodică a celulei electrolitice. Electrozii celulei s-au conectat cu polaritățile corespunzătoare la o sursă de curent continuu stabilizat. Pentru măsurarea dependenței "căderii de tensiune în zona anodică - timp" conductoarele 10,11 s-au conectat prin intermediul unui divizor de tensiune la intrarea potențiometrului KCIH-4. S-a pornit procesul de electroliză la un curent de 0,2 A și în același moment s-a pornit derularea diagramei potențiometrului. S-a urmărit evoluția curbei "cădere de tensiune în zona anodică în funcție de timp" înregistrată de către potențiometrul și după ce s-a observat trecerea ei prin maximum, procesul de electroliză a fost oprit. În condiții riguroase identice au fost efectuate trei experimente. S-a determinat din diagramele corespunzătoare durata de timp τ de la începutul electrolizei și până la momentul, când s-a înregistrat maximumul de tensiune, și s-au obținut următoarele rezultate: 82, 80, 84 s. Deci valoarea medie $\tau_{med} = 82$ s. S-a determinat constanta celulei date conform relației:

$$K = \frac{A}{I \cdot \tau_{med}} = \frac{6}{0,2 \cdot 82} = 0,365 \text{ mg-Eq/(L}\cdot\text{C)}$$

Având valoarea constantei K pentru celula electrolitică dată, formula de calcul al alcalinității la utilizarea acestei celule este:

$$A = 0,365 \cdot I \cdot \tau, \text{ mg-Eq/L}$$

Pentru aprecierea preciziei și consumului de timp la determinarea alcalinității prin metoda propusă (metoda electrochimică) s-au efectuat măsurări de alcalinitate în probe din soluțiile Nr. 1, 2, 4 și 5. Procedura de determinare a alcalinității pentru fiecare probă analizată a constat în îndeplinirea procedurii descrise mai sus. Paralel, în aceleași soluții, au fost efectuate măsurări de alcalinitate și prin metoda chimică (cunoscută). Prin ambele metode s-au efectuat câte 3 experimente succesive de măsurare a alcalinității, în condiții riguros identice, pentru fiecare dintre soluțiile etalon nominalizate. De fiecare dată, ca rezultat final de măsurare s-a luat media aritmetică a valorilor alcalinității obținute în 3 măsurări.

Rezultatele obținute în toate experimentele de măsurare sunt prezentate în tabel.

| Exper i-mentul (Solu ția etalon) | Alcali ni-tatea solu ției etalon , mg- Eq/L | Metoda cunoscută | | | Metoda propusă | | |
|--|---|---|----------------------------|----------------------------|--|-------------------------------|----------------------------|
| | | Alcalinitate a mrsurării, mg-Eq/L | Consu m de timp, min | Eroarea mrsurării, % | Alcalinit atea mrsurării, mg- Eq/L | Cons um de timp, min | Eroarea mrsurării, % |
| N r. 1 | 2,0 | 2,3 | 20 | 15 | 1,9 | 2 | 5 |
| N r. 2 | 4,0 | 3,6 | 20 | 10 | 3,8 | 3 | 5 |
| N r. 4 | 8,0 | 9,1 | 20 | 14 | 7,7 | 4 | 4 |
| N r. 5 | 10,0 | 11,2 | 20 | 12 | 9,5 | 5 | 3 |

Analiza rezultatelor prezentate în tabel arată că metoda propusă permite de a determina alcalinitatea apei cu o precizie mult mai mare decât metoda chimică și de a reduce de 4 ori și mai mult durata de timp necesară pentru efectuarea unei măsurări. Metoda propusă reduce simțitor și cheltuielile de muncă ale operatorului, ceea ce, în ansamblu, permite de a ridica productivitatea operatorului la efectuarea măsurărilor corespunzătoare. Mai mult ca atât, metoda propusă creează posibilitatea de a automatiza procesul de determinare a alcalinității apei.

Foarte avantajos este faptul că metoda propusă exclude necesitatea de a utiliza reagenți chimici, în special acizi și indicatori (metiloranj), pentru determinarea alcalinității apei (soluțiilor apoase), ceea ce reduce costul unei analize și impactul negativ asupra sănătății operatorului și a mediului ambiant.

Metoda propusă poate fi aplicată cu succes și în condiții de câmp sau de producție (în afara laboratoarelor specializate de chimie analitică), adică în condiții mai puțin favorabile pentru utilizarea metodei chimice. De asemenea, metoda propusă poate fi utilizată și în cazurile când culoarea soluțiilor analizate face imposibilă determinarea alcalinității prin metoda chimică.