

УДК 543.32/.34

В.М. ЛОБОЙЧЕНКО

ЭКСПРЕСС-ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПРИРОДНОЙ ВОДЫ СО СТАБИЛЬНЫМ СОЛЕВЫМ СОСТАВОМ

***Аннотация.** Отмечается, что для идентификации природных вод применяются сложные и дорогие процедуры. Предложенный подход к экспресс-идентификации природных вод с постоянным солевым составом позволяет значительно упростить процесс идентификации и сократить время анализа. Получен набор характеристических параметров (K_{Id}) для ряда исследованных вод.*

***Ключевые слова:** природная вода, идентификация, электропроводность, коэффициент идентификации, стабильный солевой состав.*

Введение

Увеличение количества людей, населяющих планету, постоянно возрастающее антропогенное воздействие на окружающую среду обуславливают пристальное внимание человечества к качеству и количеству природных ресурсов, в том числе и воды.

Контроль качества природной воды предполагает использование значительного количества методов и методик [1]. Для их реализации необходимым является наличие значительного количества дорогостоящего оборудования и реактивов, что не всегда возможно в условиях стандартной лаборатории.

Для подтверждения качества воды или же ее идентификации часто используют меньшее количество показателей – pH, минерализацию, содержание анионов и катионов, ХПК, БПК и т.п., в зависимости от поставленных задач.

Известны разные подходы к идентификации воды, т.е. проверке заявленных характеристик фактическим с отнесением к определенному типу, виду, классу воды или торговой марке. Непосредственно показатели могут определяться химическими (титриметрия, гравиметрия), физико-химическими (хроматография, электрохимия, спектрофотометрия и пр.), физическими методами (ЯМР, хромато-масс-спектрометрия и пр.) [2, 3]. Критерием идентификации может выступать один из этих параметров, их совокупность, какой-либо расчетный характеристический показатель или зависимость. Экспрессность идентификации во многом определяется скоростью определения критериев идентификации, т.е. лимитируется используемыми методами и методиками и может занимать время от нескольких секунд до нескольких дней [2, 3].

Как критерии идентификации могут выступать различия в хемилюминисцентных свойствах воды поверхностной и подземной [4], в температурной зависимости коэффициента преломления [5]. Применяют хеометрические подходы [6] или анализируют большой массив данных [7] для идентификации природных вод. Предложенные варианты требуют

специальных дорогостоящих приборов [4, 5, 7] и реактивов [4, 7], сбор данных может быть продолжителен во времени [7].

Известен также достаточно простой вариант идентификации воды с определением электропроводности и коэффициента идентификации K_{Id} [8, 9], но он требует большого количества посуды и достаточно затратен по времени.

Таким образом, можно констатировать, что на сегодня нерешенной остается проблема быстрой и недорогой достоверной идентификации природной воды (ее вида, типа, торговой марки), и актуальным вопросом является поиск путей ее решения.

Цель данной работы – разработать вариант быстрой и достоверной экспресс-идентификации природной воды на примере вод со стабильным солевым составом.

Основная часть

Методы и оборудование

В работе использовали метод прямой кондуктометрии. Электропроводность анализируемых вод и разбавленных растворов на их основе измеряли кондуктометром с погрешностью измерения 1,5%. Для каждой исследуемой воды проводили серию разбавлений. Количество параллельных измерений равно трем, все расчеты проводились при доверительной вероятности $P = 95\%$.

Обсуждение результатов

Солевой состав воды является ее индивидуальной характеристикой, обуславливающей ее лечебные свойства и пригодность к использованию в качестве питьевой. Подготовленные, обработанные, искусственные минеральные воды также имеют постоянный электролитный состав. Сложные индивидуальные геохимические и геофизические условия формирования природных вод обуславливают их уникальный анионный и катионный состав [10]. Именно на этом основаны лечебные свойства ряда природных минеральных вод и возможность использования их в качестве питьевых вод. Очищенные, обработанные или искусственно изготовленные воды также характеризуются индивидуальным содержанием растворенных веществ.

Один или ряд параметров воды (электропроводность, pH, минерализация, содержание анионов и катионов и т.д.) позволяют отнести воду, например, к тому или иному виду [10, 11], типу [4], классу [12] или по торговому названию [8, 9, 13].

В последнем случае [8, 9, 13] приготовление серии растворов при идентификации водного раствора для построения зависимости в координатах «обратная электропроводность – степень разбавления» требует определенного времени (до 3 часов). Для получения метрологических характеристик определения (погрешность, среднеквадратичное отклонение и т.п.) эту операцию необходимо проводить 2–3 раза [14].

Для сокращения времени идентификации предложено реализовывать разбавление исходного раствора в одной емкости с последующим измерением электропроводности и построением зависимости «обратная электропроводность – степень разбавления» [15, 16].

Суть предложенного подхода состоит в последовательном выполнении таких операций: измерении электропроводности исходной анализируемой воды с учетом температурного коэффициента [17], последовательном разбавлении анализируемого раствора с измерением электропроводности раствора после каждого разбавления, построении зависимости в координатах «степень разведения – обратная электропроводность раствора» и расчете коэффициента идентификации как тангенса угла наклона данной зависимости. Идентификация образца воды выполняется по значению электропроводности исходного раствора и K_{Id} . Полное время проведения исследования – до 30 мин.

Пример реализации подобного подхода представлен на рис. 1. Поскольку минимизация погрешности определения K_{Id} предполагает наличие линейной зависимости в координатах «степень разведения – обратная электропроводность раствора», то для вод с небольшим содержанием солей разбавление выполняли в $n' = 1-2$ раза.

Результаты расчета K_{Id} для этих вод приведены в табл. 1.

Как видно из представленных результатов, соблюдается линейность в исследуемом диапазоне (рис. 1) и при близких значениях минерализации, т.е. суммарного солесодержания, K_{Id} значительно отличаются для исследуемых образцов воды. Во всех случаях относительное среднеквадратичное стандартное отклонение не превышает 1%.

При исследовании природных вод с более высокими значениями минерализации определение K_{Id} осложняется нелинейностью зависимости степени разведения раствора от его обратной электропроводности при небольшом разбавлении (например, в 1–2 раза).

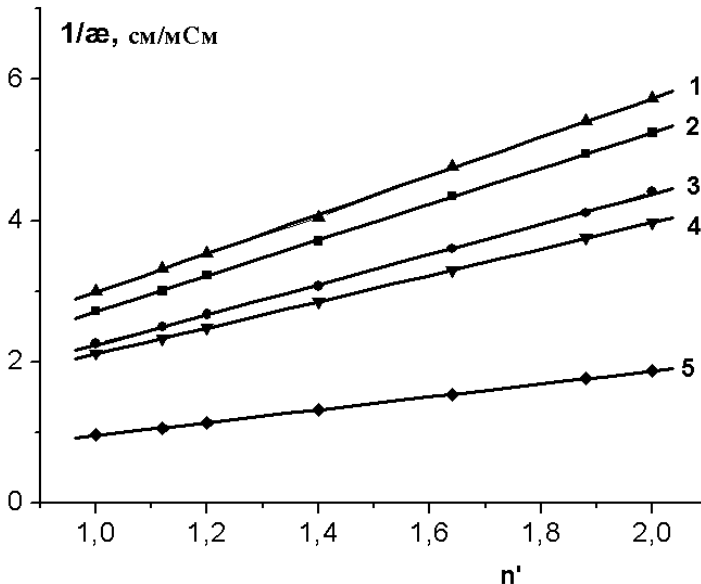


Рис. 1 – Зависимость обратной электропроводности ($1/\kappa$) от степени разбавления (n') исследуемых вод: 1 – вода «Малютко», 2 – вода «Прозрачная от природы», 3 – вода Биологическая «Знаменовская», 4 – вода «Калипсо», 5 – вода «Тонус-кислород, насыщенная кислородом»

Таблица 1 – Результаты определения K_{Id} исследуемых вод с низким солесодержанием

№ п/п	Название воды	Тип воды	Общая минерализация, г/дм ³	K_{Id}	S_{KId}
1	Вода питьевая детская «Малютко»	Не указано на этикетке	0,15–0,4	2,751	0,020
2	Вода питьевая обработанная «Прозрачная от природы»	Не указано на этикетке	0,2–0,45	2,539	0,011
3	Вода минеральная природная, лечебно-столовая Биола «Знаменовская»	гидрокарбонатно-хлоридная, хлоридно-гидрокарбонатная натриевая, кремниевая натуральная	0,2–0,6	2,142	0,018
4	Вода минеральная природная столовая «Калипсо»	Гидрокарбонатная сложного катионного состава	0,3–0,8	1,865	0,009
5	Вода минеральная столовая «Тонус-кислород, насыщенная кислородом»	Не указано на этикетке	0,1–1,0	0,914	0,002

На рис. 2 представлена зависимость обратной электропроводности ($1/\kappa$) от степени разбавления (n') исследуемых вод при $n' = 2-100$. Для простоты выполнения исследования разбавление исследуемой воды выполняли путем внесения ее порций в некоторый объем растворителя (дистиллированной воды).

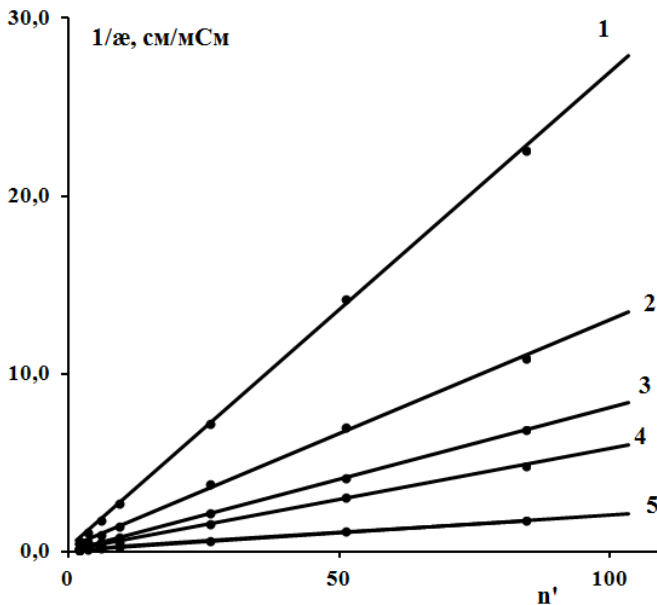


Рис. 2 – Зависимость обратной электропроводности ($1/\kappa$) от степени разбавления (n') исследуемых вод: 1 – «Нарзан», 2 – «Куяльник», 3 – «Поляна Квасова», 4 – «Ессентуки №17», 5 – «Хуныди Янош»

В исследуемом диапазоне соблюдается линейность. Результаты расчета K_{Id} для этих вод приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Результаты определения K_{Id} исследуемых вод с повышенным солесодержанием

№ п/п	Название воды	Тип воды	Общая минерализация, г/дм ³	K_{Id}	S_{KId}
1	Нарзан	Сульфатно-гидрокарбонатная	2,0–3,0	0,268	0,003
2	Куяльник	Хлоридная	3,0–4,0	0,129	0,003
3	Поляна Квасова	Гидрокарбонатная, борная	6,5–12,0	0,080	0,0003
4	Ессентуки №17	Хлоридно-гидрокарбонатная, борная	10,0–14,0	0,057	0,0008
5	Хуныди Янош	Сульфатная	27,5	0,020	0,0004

Согласно данным табл. 2 относительное среднеквадратичное стандартное отклонение не превышает 2,5%, при этом K_{Id} значимо отличаются между собой для разных типов вод и для вод с близкими значениями минерализации.

Вышесказанное позволяет проводить идентификацию образцов природных вод со стабильным солевым составом с целью выявления фальсифицированной продукции или подтверждения ее качества. Идентификация не требует дорогостоящего оборудования, проста в исполнении и является экологически чистой.

Выводы

Для идентификации природных вод и выявления фальсификатов природной воды применяются громоздкие и дорогие процедуры.

Использование коэффициента идентификации со значением электропроводности исходного раствора позволяет идентифицировать образцы воды с постоянным солевым составом, что является научной новизной работы.

Предложенная экспресс-идентификация природных вод со стабильным солевым составом позволяет значительно упростить процесс идентификации и сократить время анализа, являясь при этом экологически чистой и информативной.

Выполнено определение K_{Id} для серии образцов природных вод, что является практической ценностью работы. Относительное среднеквадратичное стандартное отклонение во всех случаях не превышает 2,5%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Державні санітарні норми та правила «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною» (ДСанПін 2.2.4-171-10). Наказ Міністерства охорони здоров'я України від 12.05.2010 № 400. Режим доступу: <http://zakon4.rada.gov.ua/laws/show/z0452-10/print1453960711642355>.

2. Мильман Б.Л. Введение в химическую идентификацию / Б.Л. Мильман. – СПб.: ВВМ., 2008. – 180 с.
3. Основы аналитической химии. Кн. 2 : Методы химического анализа: учеб. для вузов / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др.; под ред. Ю.А. Золотова. – 3-е изд., перераб. и доп. – М: Высшая школа, 2004. – 503 с.
4. Патент на изобретение RU 2567733. Способ экспресс-определения источника и загрязненности воды / Акайзина А.Э., Акайзин Э. С., Миленина И.В., Акайзина М.А.; патентообладатель(и): Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Ивановская государственная медицинская академия" Министерства здравоохранения Российской Федерации. Дата публикации заявки: 20.08.2015 Опубликовано: 10.11.2015 Бюл. № 31. С. 7.
5. А.Я. Кириченко. Идентификация питьевой воды природных источников Харьковского региона с использованием температурной зависимости их коэффициента преломления / А.Я. Кириченко, Г.В. Голубничая // Радіофізика та електроніка. – 2011. – Т. 2(16), №. 1. – С. 81–84.
6. F. Zhou. Chemometrics data analysis of marine water quality and source identification in Southern Hong Kong / F. Zhou, H. Guo, Y. Liu, Y.i Jiang // Marine Pollution Bulletin. – 2007. – Vol. 54, no. 6. – Pp. 745–756.
7. Ya. N. Pushkarova. Identification of water samples from different springs and rivers of Kharkiv. Comparison of methods for multivariate data analysis / Ya. N. Pushkarova, A.B. Sledzevskaya, A.V. Panteleimonov et. al. / Moscow University Chemistry Bulletin. 2013. – Vol. 68, no. 1. – Pp. 60–66.
8. Пат. 103096 Україна. МПК (2013.01) G 01 N 27/00, G 01 N 15/00, G 01 N 33/18 (2006.01). Спосіб ідентифікації водного розчину середньої та високої мінералізації / О.Є. Васюков, В.А. Андронов, В.М. Лобойченко, А.В. Дрозд, С.Ю. Шекера; заявник та патентовласник Національний університет цивільного захисту України. – № а 201200566; заявл. 18.01.2012; опубл. 10.09.2013, Бюл. № 17.
9. Пат. 89251 Україна. МПК (2014.01) G 01 N 27/00, G 01 N 15/00. Спосіб ідентифікації водного розчину / О.Є. Васюков, В.М. Лобойченко, А.І. Лозовий, С.В. Белан, А.А. Карлюк; заявник та патентовласник Національний університет цивільного захисту України. – № у 201313968; заявл. 02.12.2013; опубл. 10.04.2014, Бюл. № 7.
10. Е.В. Посохов. Формирование химического состава подземных вод (основные факторы) / Е.В. Посохов. – Издание 2-е дополненное и переработанное. Гидрометеорологическое издательство, Ленинград, 1969. – 305 с.
11. Воробьев И.И. Применение измерения электропроводности для характеристики химического состава природных вод / Воробьев И.И. – М., Изд-во АН СССР, 1963. – 141 с.
12. Методика вимірювання електропровідності водних розчинів для визначення хімічного класу фасованих мінеральних вод: звіт про НДР (підсумковий) / Харківський науково-дослідний інститут судових експертиз ім. Засл. проф. М.С. Бокаріуса; кер.: О.Є. Васюков, відпов. вик.: В.В. Сабадаш, Н.А. Решетнікова, В.М. Лобойченко. – Х., 2016. – 193 с. - Библиогр.: с. 79-85. - № держреєстрації 0115U000584. - Инв. № - 207е.
13. Екологічна оцінка мінерального складу питних вод курорту Березівські мінеральні води: звіт про НДР (підсумковий) / Національний університет цивільного захисту України; кер.: О.Є. Васюков, відпов. вик.: В.М. Лобойченко, вик.: А.А. Карлюк, М.В. Зарченко, О.О. Ляховий. – Х., 2015. – 100 с. - Библиогр.: с. 96-100. - № держреєстрації 0114U002244. - Инв. № - 319.
14. Дворкин В.И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа / Дворкин В.И. – М.: Химия, 2001 г. – 263 с.
15. Пат. 101700 Україна. МПК (2015.01) G 01 N 27/00, G 01 N 15/00. Спосіб експрес-ідентифікації водних розчинів / О.Є. Васюков, В.М. Лобойченко, А.І. Лозовий, І.В. Іванов, А.А. Карлюк; заявник та патентовласник Національний університет цивільного захисту України. – № у 201503182; заявл. 06.04.2015; опубл. 25.09.2015, Бюл. № 18, 6 с.

16. Пат. 111077 Україна. МПК (2016.01) G 01 N 27/00, G 01 N 33/18 (2006.01). Спосіб експрес-ідентифікації водних розчинів середньої та високої мінералізації / В.М. Лобойченко, О.Є. Васюков, І.В. Іванов, В.В. Сабадаш; заявник та патентовласник Національний університет цивільного захисту України. – № u 201605614; заявл. 24.05.2016; опубл. 25.10.2016, Бюл. № 20. 6 с.
17. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / под ред. А.Д. Семенова. — Л.: Гидрометеониздат, 1977. — 542 с.

Стаття надійшла до редакції 07.08.2017