ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1981
Seria : AUTOMATYKA z.60 Nr kol. 695

Jerzy FRĄCZEK
Instytut Automatyki
Politechnika Śląska

O MOŻLIWOŚCI KONTROLI ZAWARTOŚCI CHLORU POZOSTAŁEGO W WODZIE UZDATNIONEJ ZA POMOCĄ ELEKTROD JONOSELEKTYWNYCH

Streszczenie. W pracy omówiono możliwości wyznaczania chloru pozostałego w wodzie uzdatnionej. Zestawiono elektrody jonoselektywne oraz ich właściwości. Omówiono typowe monitory do ciągłego wyznaczania chloru Cl_2. Przedstawiono koncepcję monitora Instytutu Automatyki opartą na urządzeniach krajowych.

1. Wstęp

Pomiar zawartości wolnego chloru w wodzie uzdatnionej ma ważne znaczenie z dwóch powodów : przy zbyt małej zawartości nie osiąga się wymaganego efektu technologicznego, zaś zbyt duża zawartość wywołuje złe odczucie smakowe oraz zapachowe. Trzeci ważny powód, to zapobieganie przekroczeniom granicy dopuszczalnej ze względów toksycznych.

Dla wyznaczenia zawartości wolnego chloru można posłużyć się metodami laboratoryjnymi, które jednak nie mogą być przystosowane do ciągłego oznaczania. Mogą natomiast być wykorzystywane przy wzorcowaniu monitorów o działaniu ciągłym.

Monitory o działaniu ciągłym musi cechować niezawodność działania i jednoznaczność uzyskanego wyniku. W dotychczasowych rozwiązaniach wykorzystuje się elektrody jonoselektywne jako czujniki generujące sygnał pomiarowy. Żywotność elektrod zależna jest od typu membrany, oznaczonego jonu oraz wielu innych czynników.

Pod pojęciem "wolny chlor" kryje się kilka związków chemicznych i nie jest on "jonem określającym potencjał". Nie opracowano też elektrod, które byłyby bezpośrednio czułe na wolny chlor. Potencjał określony jest przez jony wytworzone w reakcji pomocniczej. Elektrody stosowane są więc elektrodami czułymi na te wytworzone jony.

W Instytucie Automatyki dokonano analizy możliwości opracowania krajowego monitora chloru Cl_2 w wodzie uzdatnionej, w oparciu o wykorzystanie elektrod jonoselektywnych. Analizator taki nie jest w kraju produkowany.

Podstawowe założenia koncepcji monitora zawarte są w opracowaniach [12] i [13] . Dokonano wstępnych badań elektrod jonoselektywnych [14] oraz ustalono wstępne wymagania metrologiczne dla urządzeń mających stanowić zestaw monitora [15] .

2. Woda uzdatniona - wymagania przepisów

Podstawowe wymagania sanitarno-epidemiologiczne stawiane wodzie uzdatnionej do picia i potrzeb gospodarczych określone są w odpowiednich przepisach sanitarnych [1] . Jednym z wymagań jest, aby nie zawierała związków trujących lub szkodliwych dla zdrowia ponad dopuszczalne granice. Inne wymaganie to, aby nie zawierała bakterii chorobotwórczych, pasożytów zwierzęcych oraz ich larw i jaj.

Drugie z wymienionych wymagań osiąga się drogą dezynfekcji wody metodą chemiczną przez chlorowanie lub ozonowanie. Chlorowanie przeprowadza się w zbiornikach wody uzdatnionej lub w sieci wodociągowej. Wprowadzenie związku chemicznego o właściwościach trujących musi pociągać za sobą kontrolę jego zawartości, aby spełnić pierwszy z wymienionych warunków. Stąd przepisy sanitarne "W sprawie warunków, jakim powinna odpowiadać woda do picia i potrzeb gospodarczych" [1] (Dz.U.nr 59, poz.33, 1961 r.) stawiają wymagania :

" §2. Woda w miejscu jej poboru do bezpośredniego użytku przez konsumentów nie może zawierać składników lub domieszek szkodliwych dla zdrowia, wywierać ujemny wpływ na smak, zapach lub wygląd wody, bądź posiadać cech wskazujących na zanieczyszczenie.

§3. Woda czerpana z wodociągów obsługujących co najmniej 50 tysięcy mieszkańców - poza właściwościami określonymi w §2, powinna odpowiadać w szczególności następującym warunkom :

... 1a) w przypadku chlorowania wody zawartość wolnego chloru w miejscu czerpania wody najbliższym od miejsca jej chlorowania powinna wynosić 0,3 ÷ 0,5 mg/l Cl_2 ; "

Można przewidywać stosowanie monitora wolnego chloru także w innych przypadkach, jak np. do kontroli zawartości wolnego chloru w wodach powierzchniowych czy ściekach wprowadzanych do urządzeń kanalizacyjnych. Zgodnie z rozporządzeniem Rady Ministrów z dnia 29 listopada 1975 /poz. 214/ dopuszczalne stężenie wolnego chloru w obu przypadkach wynosi :

1/ wody powierzchniowe kl.I, II i III - na poziomie niewykrywalnym ;
2/ w ściekach - 5 [mg Cl_2 / dm^3] i poniżej.

3. Wolny chlor

Chlorowanie wody dokonuje się przy użyciu chloru gazowego lub jego związków, jak : podchlorynu sodowego, podchlorynu wapnia, dwutlenku chloru oraz chloraminy [2] . Wskutek chlorowania woda uzdatniona może zawierać pewną ilość chloru pozostałego (ogólnego), który występuje w postaciach :

a/ użytecznego chloru wolnego jako :

- kwas podchlorawy (HClO),
- anion kwasu podchlorawego (ClO^-),
- molekularny Cl_2,
- mieszanina związków jw. ;

b/ użyteczny chlor związany jako :

- chloramina,
- inne związki chlorowe jak np. NH_2Cl , $NHCl_2$.

Chlor wolny i związany mogą występować równocześnie. Ich działanie jest różne. Wolny chlor działa intensywniej. Wyraża się to większym skutkiem dezynfekcyjnym uzyskanym w krótszym czasie w stosunku do skutku uzyskanego od chloru związanego przy takim samym stężeniu. Stąd ważne staje się ustalenie postaci chloru pozostałego.

Roztwory wodne chloru są nietrwałe i dlatego zaleca się oznaczanie chloru na miejscu pobrania próbki bezpośrednio po pobraniu. Nie należy naświetlać próbki światłem słonecznym ani jej wstrząsać.

4. Metody wyznaczania chloru pozostałego (ogólnego)

4.1. Metody laboratoryjne

Stosowane metody laboratoryjne do oznaczania chloru pozostałego opisane są szczegółowo w [2] . Najistotniejsze informacje o metodach zestawione są w tablicy 1. Przy stosowaniu tych metod w sytuacjach odbiegających od uzdatnionej wody, trzeba brać pod uwagę ograniczenia zawarte w szczegółowym opisie metod.

Metody laboratoryjne są czasochłonne i wymagają precyzji w przygotowaniu próbek, roztworów pomocniczych oraz wzorców. Nie pozwalają na ciągłą kontrolę jakości wody. Mogą być wykorzystane jako metody wzorcowe dla monitorów o działaniu ciągłym.

Przykładowe wykorzystanie metody laboratoryjnej zilustrowano w pracy [15]. Oznaczanie chloru przy uzdatnianiu wody w Goczałkowicach Zdroju polega na dodaniu 2,5 ml ortotolidyny do 50 ml badanej wody. Zabarwienie próbki jest następnie porównywane z zabarwieniem odpowiednio przyrządzonych wzorców. Analiza dokonywana jest co godzinę. Wyniki przekazuje się telefonicznie do sterowni wydziału chlorowni oraz do laboratorium Cent-

ralnego Ośrodka Sterowania. Skala wzorców zawiera następujące wartości stężeń chloru Cl_2 : 0,1 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1 ; 1,2 ; 1,4 ; 1,6 ; 1,8 ; 2 [mg Cl_2 / dm^3]. Najczęstsza zawartość chloru zawiera się w granicach 0,6 - 1,2 [mg Cl_2 / dm^3].

Opis sporządzania roztworów wzorcowych w oparciu o [2] zamieszczono w opracowaniu [13].

4.2. Oznaczanie chloru pozostałego elektrodami jonoselektywnymi

Przy stosowaniu elektrod jonoselektywnych do oznaczania chloru pozostałego na pierwszym miejscu stawia się metodę "redox" , a następnie metodę z wykorzystaniem elektrody jodkowej. W obu przypadkach metoda elektrodowa oparta jest na jodometrycznym pomiarze chloru [3] . Do próbki wody dodaje się reagent jodkowy (J^-) oraz reagent kwaśny. Jodek reagując całkowicie z chlorem przechodzi do postaci jodu

$$Cl_2 + 2J^- \longrightarrow Cl^- + J_2 . \qquad /1/$$

Koncentracja jodu po reakcji jest równa koncentracji chloru przed reakcją. Kwas musi być obecny dla konwersji chloramin w jod.

W metodzie REDOX wykorzystuje się element czujnikowy platynowy oraz elektrodę jonoselektywną jodkową jako elektrodę odniesienia. Na elemencie platynowym powstaje potencjał zależny od względnych poziomów jodu i jonów jodku w roztworze :

$$E_1 = E_o + \frac{S}{2} \log [J_2] / [J^-]^2 , \qquad /2/$$

$$E_2 = E_o + \frac{S}{2} \log [J_2] - S \log [J^-] , \qquad /3/$$

gdzie : E_1 - potencjał powstający na elemencie platynowym,
E_o - stały potencjał,
S - nachylenie charakterystyki (58 mV/dekadę przy 20°C),
$[J_2]$ - koncentracja jodu,
$[J^-]$ - koncentracja jonów jodku.

Na elemencie czujnikowym jodkowym wytwarza się potencjał, który jest zależny od poziomu jodku w roztworze

$$E_2 = E_o' - S \log [J^-] , \qquad /4/$$

gdzie : E_2 - wytworzony potencjał,
E_o - stały potencjał.

Na wyjściu elektrod uzyskuje się różnicę potencjałów obu elektrod

$$E_1 - E_2 = E_o'' + \frac{S}{2} \log [J_2] . \qquad /5/$$

Tablica 1

Laboratoryjne metody oznaczania chloru pozostałego

Lp.	Nazwa metody	Oznaczany chlor	Zakres [mg Cl_2/dm^3]
1.	Jodometryczna ; miareczkowa	ogólny	powyżej 1
2.	Ortotolidynowa ; kolorymetryczna	ogólny	0,01 ÷ 10
3.	Ortotolidynowa-arsenowa ; kolorymetryczna	wolny związany ogólny	0,01 ÷ 10
4.	Obojętna ortotolidyna w roztworze zbuforowanym ; kolorymetryczna	wolny jednochloramina dwuchloramina ogólny	powyżej 0,01
5.	Amperometryczna ; miareczkowa (dokładniejsza od innych metod)	wolny związany ogólny (jedno- i dwuchloraminy,	- -
6.	DFD miareczkowa i kolorymetryczna (metoda prosta i dokładna)	wolny jednochloramina dwuchloramina	- -
7.	Z leukofioletem krystalicznym ; kolorymetryczna	wolny związany ogólny	dla chloru wolnego : od 0,01 ; dla chloru ogólnego : od 0,005

Tak więc metodą REDOX mierzy się koncentrację jodu, która jest równa koncentracji chloru pozostałego (ogólnego), który pozostawał w próbce przed reakcją z reagentem jodkowym.

W metodzie jonoselektywnej o chlorze pozostałym będziemy sądzili na podstawie oznaczania jonów jodku J^- także w metodzie jodometrycznej. W tym celu należy wykorzystać elektrodę jonoselektywną jodkową oraz odpowiednią elektrodę odniesienia.

Empiryczne równanie Nernsta dla elektrod jonoselektywnych ma postać [4]

$$E = E' \pm \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{z_m \cdot F} \log \left[a_m + \sum_s K_{m-s} \cdot (a_s)^{z_m/z_s} \right] , \qquad /6/$$

gdzie : E - potencjał elektrody,
E' - stała dla danej elektrody w ustalonej temperaturze,
R - stała gazowa,
T - temperatura,
F - stała Faradaya,
a_m - aktywność jonu oznaczonego,
a_s - aktywność poszczególnych rodzajów jonów zakłócających,
z_m - wartościowość lub zmiana ładunku jonu oznaczonego,
z_s - wartościowość lub zmiana ładunku jonów zakłócających,
K_{m-s} - współczynnik selektywności (jon oznaczany - jon zakłócający),
(+) - dla kationów , (-) - dla anionów.

Z podanego równania wnioskujemy, że szczególnego znaczenia nabiera potrzeba znajomości współczynników selektywności. Tylko wówczas możemy ustalić dopuszczalną obecność jonów zakłócających i mieć pewność, że sygnał pomiarowy pochodzi od oznaczonego jonu. Duże wartości liczbowe współczynników selektywności dla jonów zakłócających pozwalają sądzić, że danymi elektrodami można także wyznaczać jony zakłócające w odpowiednich warunkach. Czyli, że elektrody jonoselektywne, których współczynnik selektywności na jodek (traktowany jako jon zakłócający) posiada dużą wartość liczbową, można próbować wykorzystać do oznaczania chloru pozostałego.

5. Wybór zestawów elektrod jonoselektywnych

Wystarczające jest prześledzenie możliwości wykorzystania elektrod jonoselektywnych tylko niektórych czołowych firm, których elektrody są tradycyjnie stosowane w kraju. Należą tu firmy :

ORION RESEARCH Inc. - USA,
PYE UNICAM Ltd. - Wielka Brytania,
RADELKIS - Węgry.

Opisane w pkt 4.2 metody analizy mogą być zrealizowane za pomocą zestawów elektrod, które przytoczono w tablicy 2. Są tu zestawione także polskie elektrody, które mogą być wykorzystane do realizacji obu metod. W metodzie redox proponuje się elektrodę pomiarową PtP201, która jest wykorzystywana w zestawie monitora jakości wody AQUAMER 51,52 [5] . Jako elektrodę odniesienia proponuje się polską elektrodę cyjankową N5944 [6], która jest także czuła na jony jodku. Tą samą elektrodę proponuje się w metodzie jodkowej jako elektrodę pomiarową.

Zasadniczo interesują nas elektrody zestawione w tabl.2. Przykładów zestawień par elektrod z innych firm może być znacznie więcej. Stąd ograniczamy się do charakterystyki tych elektrod z uzupełnieniem elektrod firmy MONOKRYSTALY-TURNOV z ČSRS. Te ostatnie mogą być w zasięgu możli-

Tablica 2

Realizacja metod oznaczania chloru pozostałego przy zastosowaniu różnych elektrod jonoselektywnych

Metoda	Elektroda pomiarowa	Elektroda odniesienia	Firma lub kraj	Uwagi
R E D O X	97-70	-	ORION	Elektroda stanowi całość jako platynowa i jodkowa odniesienia
	Pt - 800	JS 550-J	PYE UNICAM (Philips)	-
	OP - C	OP - J	RADELKIS	-
	PtP 201	N 5944	Polska	-
J^-	94-53	90 - 01	ORION	Z elektrodą pomiarową jodkową
	JS 550-J	305	PYE UNICAM (Philips)	
	OP - J	OP - 8302 lub OP - 8202	RADELKIS	
	OP - Br			
	OP - SCN			
	N 5944	AgP 201 lub KP 201	Polska	Z elektrodą pomiarową cyjankową czułą na J^-

wości uzyskania. Wg opinii użytkowników są one konkurencyjne w stosunku do elektrod firmy RADELKIS.

Odnośnie do elektrod polskich wymagane jest dodatkowe wyjaśnienie. Wg informacji posiadanych w Instytucie Automatyki, najpoważniejszym producentem elektrod jonoselektywnych w kraju jest Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej Instytutu Chemii UMCS w Lublinie. Zakład dopiero przystąpił do opracowania elektrody jodkowej i w najbliższym czasie będą dostępne pierwsze egzemplarze. W posiadanych materiałach prospektowych nie znajduje się wartości współczynników selektywności dla jodku w przypadku charakteryzowania elektrod innych niż jodkowej. Typowym przykładem jest elektroda rodankowa, dla której współczynnik selektywności podawany przez firmę Radelkis wynosi 5.10^{3}. Firma Orion natomiast podaje, że maksymalny dopuszczalny poziom zawartości jodku, który nie wpływa na pomiar, wynosi 10^{-7}M, co świadczy o dużym współczynniku selektywności na jodki.

W tabl.3 zestawione są dane katalogowe interesujących nas elektrod jonoselektywnych.

6. Monitory chloru pozostałego

Pośród firm produkujących monitory chloru pozostałego na szczególną uwagę zasługuje firma ORION. Opracowania tej firmy są szeroko znane i można uważać je za przykładowe.

W monitorach chloru pozostałego wykorzystuje się metodę jodometryczną. Istotny jest tutaj reagent jodanowy, który reaguje z próbką, co prowadzi do wytwarzania się jodu J_2 w ilości równej ilości chloru Cl_2 w wodzie uzdatnionej. Wykonuje się monitory z reagentem ciekłym lub reagentem stałym. Przykładem są tu odpowiednio :

Monitor ORION serii 1000 - z reagentem ciekłym,
Monitor typ SLeD - z reagentem stałym.

W obu monitorach może być stosowana elektroda ORION Model 97-70, która zawiera element czujnikowy platynowy oraz jodkowy czujnikowy element odniesienia.

Monitor ORION serii 1000 przedstawiony jest na rys.1. Do próbki badanej dodaje się odpowiednie odczynniki, co pociąga za sobą konieczność stosowania urządzenia do automatycznego dozowania. Urządzenie to opiera się o wielokanałową pompę perystaltyczną o wysokiej dokładności dozowania. Oprócz dozowania wody dozuje się następujące odczynniki :

- roztwór kwasu octowego - do ustalenia pH próbki ;
- roztwór jodku potasu - reagujący z wodą chlorowaną i wytwarzający jod J_2 ;
- roztwór jodku potasu - wzorcowy roztwór odpowiadający określonemu stężeniu Cl_2 .

Tablica 3.

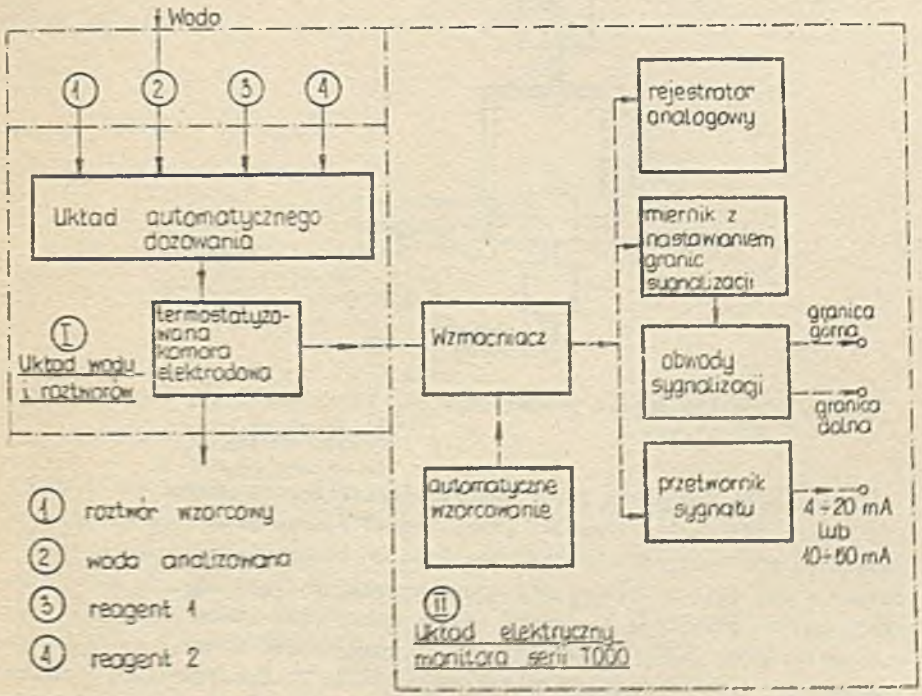
Charakterystaka elektrod jonoselektywnych przydatnych do pomiaru stężenia wolnego chloru w wodzie

Typ elektrody	Opis	Zakres pomiarowy	Nachylenie [mV/dek]	Zakres temper. [°C]	Współcz. czułości dla jodku	Współcz. czułości dla innych jonów	Trwałość	Powtarzalność	Źródła literaturowe
97-70 Orion	Do oznaczania Cl_2 (Redox)	(21,27 - 0,01) ppm	29	0-50 ; 50-100 z przerwami	—	—		± 2% przy kalibracji co 2 godz.	[3]
94-53 Orion	Jodkowa (J^-)	$(1-5.10^{-8})$M $(127-5.10^{-3})$ ppm	56	0÷50 50÷95 z przerwami	—	max poziom $S^{=} \leq 10^{-7}$M		± 1% przy częstej kalibracji	[7]
JS-550-J Philips	Jodkowa (J^-)	(0-7) pJ	56	0÷50	—	CN^- 0,34 Br^- $6,5.10^{-5}$ Cl^- $6,6 .10^{-6}$	1 rok	± 3 mV	[8]
OP-J Radelkis	Jodkowa (J^-)	$(127-7.10^{-3})$ ppm (0 - 7,3) pJ	56	0÷80	—	Br^- 2.10^{-4} Cl^- 10^{-6} S^{2-}-wpływają nawet ślady	1 rok	± 0,05 pX	[9]
53-17 Monokrystaly ČSSR	Jodkowa (J^-)	$(10^{-1} \div 5.10^{-7})$ M	56	0-80	—	Br^- 10^{-2} Cl^- 10^{-5} S^{2-}-wpływają nawet ślady	brak danych	brak danych	[10]
OP-Br Radelkis	Bromkowa (Br^-)	(80÷0,08) ppm	56	0-80	5.10^3	Cl^- $2,5.10^{-3}$ OH^- 3.10^{-5} S^{2-} - wpływają nawet ślady	1 rok	±0,05 pX	[9]
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
OP - SCN Radelkis	Rodankowa (SCN^-)	(58-0,58) ppm	56	0÷80	5.10^3	Cl^- $2,5.10^{-3}$ OH^- 3.10^{-5} S^{2-} wpływają nawet ślady	1 rok	±0,05 pX	[9]
35 - 17 Monokrystaly ČSSR	Bromkowa (Br^-)	$(10^{-1}-10^{-6})$M	56	0÷80	1.10^3	Cl^- 3.10^{-3} CN^- 10^4 S^{2-} wpływają nawet ślady	brak danych	brak danych	[11]
N 5944 Polska	Cyjankowa (CN^-)	$(10^{-2}\div10^{-6})$M	58	0÷80	10	Cl^- 10^{-6} Br^- 2.10^{-4} S^{2-} wpływają nawet ślady	dla 10^{-5} M ok.1000 godz dla 10^{-3}M ok.200 godz.	± 2%	[6]

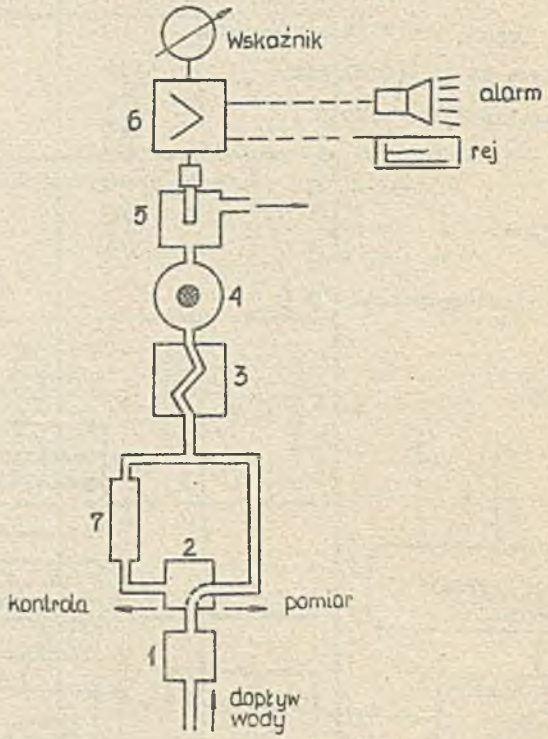
Podstawowe dane monitora są następujące :

- zakres : 0,01 – 20 mg Cl_2 / dm^3 ,
- dokładność : lepsza niż ± 5% od odczytu,
- przepływ wody : 100 – 200 ml/min,
- przepływ reagenta : 1-2 ml/min ,
- temperatura wody : 0-50°C dla pomiarów ciągłych,
  51-95°C dla pomiarów przerywanych,
- sygnał wyjściowy : 4 ÷ 20 mA,
  10 – 50 mA,
- wzorcowanie : automatyczne.



Rys.1. Monitor chloru pozostałego Cl_2 firmy ORION serii 1000 z reagentem ciekłym.

Monitor ORION typ SLeD przedstawiony jest na rys.2.



Rys.2. Monitor chloru pozostałego Cl_2 firmy ORION typ SLeD z reagentem stałym

Próbka wody przepływa przez regulator ciśnienia i przepływu /1/. Z zaworu 3-drożnego /2/ próbka przepływa do pasywnego dyfuzora /3/ dla ustalenia pH. Następnie próbka przepływa do komory reakcji /4/, gdzie znajduje się reagent stały, powodujący wytwarzanie jodu J_2. Za komorą reakcji próbka przepływa do komory elektrodowej /5/, gdzie następuje pomiar zawartości jodu. Wzmacniacz /6/ ze wskaźnikiem na wyjściu jest wyskalowany w jednostkach ppm na zakres 0,001 do 10 ppm. Kontrolę poprawności działania uzyskuje się przez przepuszczenie próbki wody przez oczyszczacz węglowy /7/, celem uzyskania wody wolnej od chloru resztkowego. Podstawowe dane monitora są następujące :

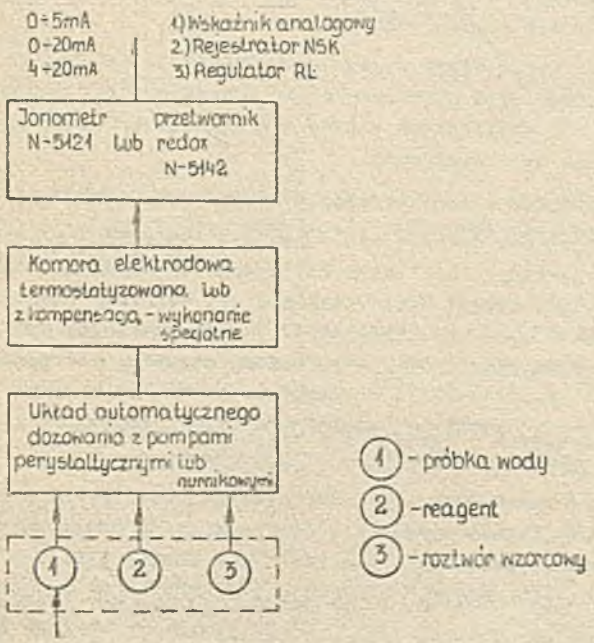
- zakres : 0,001 - 10 mg Cl_2 / dm^3 ,
- dokładność : lepsza niż ± 10 % od odczytu,
- powtarzalność : lepsza niż ± 5 % od odczytu,
- 90 % odpowiedzi po 30 s ,
- przepływ wody : 3 l/min,

- temp. wody : 0 ÷ 45°C
- sygnał wyjściowy : 0 ÷ 5 V ; 4 ÷ 20 mA ,
- wzorcowanie : ręczne.

Monitor SLeD jest znacznie prostszy w konstrukcji i obsłudze. Ładunek reagenta stałego jest wystarczający na pół roku. Firma Orion jest jedyną, która taki monitor proponuje. Problemem jest tutaj odczynnik stały, który prawdopodobnie jest obwarowany zastrzeżeniami patentowymi.

7. Koncepcja monitora zaproponowana w Instytucie Automatyki

W Instytucie Automatyki przeanalizowano możliwość wykonania monitora chloru pozostałego w oparciu o krajowe urządzenia [12 , 13]. Przyjęto zasadę jak w monitorze Orion serii 1000. Schemat ogólny monitora przedstawiono na rys.3.



Rys.3. Monitor chloru pozostałego Cl_2 wg propozycji Instytutu Automatyki z reagentem ciekłym.

W propozycji urządzeń, oprócz analizy porównawczej różnych urządzeń krajowych wzięto pod uwagę wyniki wstępnych badań elektrod jonoselektywnych [14] oraz ustalenia odnośnie do wymagań metrologicznych dla urządzeń mających stanowić zestaw monitora [15] .

7.1. Wstępne wyniki badań elektrod

Podstawową elektrodą w metodzie jodometrycznej jest elektroda jodkowa. Dane elektrod jodkowych, zestawionych w tabl.1 są zbliżone. Wyniki pomiarów uzyskane dla jednego typu elektrody mogą być w przybliżeniu przypisywane innym typom.

Można przewidywać stosowanie elektrod jonoselektywnych zestawionych w tabl.2 do czasu opracowania elektrody jodkowej krajowej przez UMCS w Lublinie. Wstępnie przebadano możliwość stosowania dostępnej w kraju elektrody jodkowej RADELKIS typ OP-J-7111-D wraz z elektrodą odniesienia typ OP-8202 z podwójnym kluczem elektrolitycznym [14].

Badania przeprowadzono w zakresie stężeń jodku 0,1 ÷ 1,0 mg J^-/dm^3 . Charakterystyka średniej wartości potencjału (z serii trzech pomiarów) w funkcji stężenia jonów jodku dla roztworu zawierającego chlor Cl_2 przedstawiona jest na rys.4. Roztwory wzorcowe Cl_2 wykonywane były wg przepisów zawartych w [2] . Odchylenie standardowe w punktach pomiarowych zawierało się w granicach $\sigma_n = 0 \div 1$ mV.

Wpływ zmian temperatury przebadano w zakresie temperatur 10 ÷ 30°C . Stwierdzono równoległe przesuwanie się charakterystyk bez zmian ich nachylenia. Na 1°C stwierdzono zmianę o 1 mV. Ten wynik wskazuje na potrzebę wprowadzenia termostatyzacji.

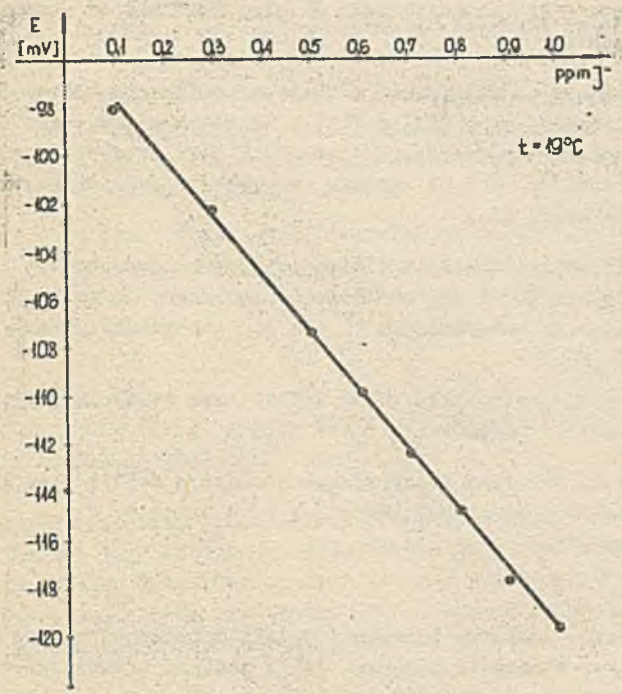
Ogólny wniosek z przeprowadzonych badań jest następujący :

Elektroda jodkowa ma małe błędy pomiaru wynikające z obecności związków chemicznych innych niż chlor Cl_2 a pozostających na dopuszczalnym poziomie. Posiada krótki czas ustalania się wskazań. Równanie Nernsta spełnione jest w szerokim zakresie. | Jest odporna na stosowanie w warunkach przemysłowych i nadaje się do stosowania w pomiarach ciągłych.

7.2. Wybór urządzeń i spodziewane własności monitora

W ocenie spodziewanych właściwości monitora przyjęto, że elektrody jonoselektywne charakteryzują się danymi, jakie uzyskano we wstępnych badaniach. Odnośnie do pozostałych urządzeń ustalono [13 , 15] :

1/ Naczyńko przepływowe winno być specjalnie skonstruowane. Należy zapewnić szybkie napełnianie naczyńka pomiarowego i wymianę objętości w celu zapewnienia odpowiedniej dynamiki monitora. Elektroda odniesienia winna być usytuowana jako ostatnia w kierunku przepływu celem uniknięcia zakłóceń pochodzących z wypływania elektrolitu z elektrody odniesienia.



Rys.4. Charakterystyka średniej wartości potencjału (z serii trzech pomiarów) w funkcji stężenia jonów jodkowych dla roztworu zawierającego wolny chlor [14] .

2/ Z uwagi na znaczny wpływ zmiany temperatury na charakterystykę ogniwa, wymagana jest w pierwszej kolejności termostatyzacja. W drugiej kolejności można przewidywać kompensację elektroniczną, która oprócz zmiany wzmocnienia musi także uwzględniać potrzebę "przesuwania zera".

3/ Urządzenie dozujące winno charakteryzować się dobrą precyzją dozowania. Z pomp perystaltycznych i nurnikowych, zestawionych w [13] i [15], po ich ocenie z uwagi na wady i zalety, najodpowiedniejsze do zastosowania są pompy nurnikowe, które są urządzeniami jednokanałowymi, mogącymi pracować w dwukanałowych zestawach synchronicznych. Także odpowiednie są mikropompy dozujące, mające dwa niezależne kanały, mogące pracować synchronicznie. Ostatecznie preferuje się zastosowanie pompy nurnikowej typ 339, dla której wykonywane są przystawki pozwalające zaprogramować czas pracy i czas wyłączania pomp. Dokładność dozowania dla wybranych pomp ma wartość 0,2 %. Dla metody jodometrycznej w zakresie 0,1 - 1 mg J^- / dm^3 wystarczające jest dozowanie

oprócz wody tylko jednego reagenta oraz roztworu wzorcowego. Są one podane w [15]. Przewiduje się przepływ reagenta na poziomie 1÷2 ml/min, zaś wody na poziomie kilku do kilkunastu ml/min, zależnie od stężenia jodku potasu w reagencie.

4/ Przyrządy mogące współpracować z ogniwem pomiarowym elektrod jonoselektywnych zestawiono w [13] i [15] . Po głębszej analizie dokonanej w [15] wytypowano do przyjęcia jonometr N-5121 oraz przetwornik redox N-5142. Dokładność ± 1 mV uznano za wystarczającą do potrzeb analizy chloru pozostałego Cl_2.

5/ Na podstawie analizy metrologicznej przeprowadzonej w [15], dla przyjętych koncepcji, jak wyżej omówiono, oszacowano, że można się spodziewać następujących maksymalnych błędów dla zawartości chloru pozostałego 1,2 mg Cl_2/dm^3 :

- przy użyciu przetwornika redox N-5142 oraz stężeniu reagenta $2 \cdot 9,4 \cdot 10^{-5}$ $[M/dm^3]$: $\delta = \pm 11,5$ % ;
- przy użyciu bardziej precyzyjnego jonometru N-5121 oraz stężeniu reagenta $2 \cdot 8,54 \cdot 10^{-5}$ $[M/dm^3]$: $\delta = \pm 5,1$ % .

8. Literatura

[1] Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 16 listopada 1961 r., w sprawie warunków jakim powinna odpowiadać woda do picia i potrzeb gospodarczych.

[2] HERMANOWICZ i inni : Fizyko-chemiczne badania wody i ścieków. Arkady, Warszawa 1976.

[3] ORION RESEARCH. Instruction manual ; residual chlorine electrode model 97-70.

[4] CAMMANN K. : Zastosowanie elektrod jonoselektywnych. PWN, W-wa 1977.

[5] MERA ELWRO. Aquamer 51,52. Prospekt firmowy.

[6] IPPCh. Uniwersytet Warszawski. Instrukcja obsługi elektrody jonoselektywnej cyjankowej N 5944.

[7] ORION Research. Instruction manual.

[8] PHILIPS. Ion-Selective solid-state electrodes JS-550 series.

[9] RADELKIS. Electrodes and chemical reagents.

[10] MONOKRYSTALY-TURNOV (ČSSR) - Jodidová iontově selektivni elektroda. Crytur typ 53-17.

[11] MONOKRYSTALY-Turnov (ČSSR). Bromidová iontově selektivni elektroda Crytur typ 35-17.

[12] FRĄCZEK J. : Wybór koncepcji monitora do ciągłego wyznaczania wolnego

chloru w wodzie uzdatnionej. Część I. Instytut Automatyki, Gliwice 1980 (niepublikowane).

[13] FRĄCZEK J. : Wybór koncepcji monitora do ciągłego wyznaczania wolnego chloru w wodzie uzdatnionej. Część II. Instytut Automatyki, Gliwice 1980 (niepublikowane).

[14] BORKOWSKI W. : Zbadać właściwości elektrod jonoselektywnych do pomiaru wolnego chloru w wodzie. Praca dyplomowa. Instytut Automatyki Gliwice 1981 (niepublikowane).

[15] SZENDERA J. : Ustalić wymagania metrologiczne dla urządzeń mających stanowić zestaw monitora wolnego chloru w wodzie wg koncepcji Instytutu Automatyki. Praca dyplomowa. Instytut Automatyki, Gliwice 1981 (niepublikowane).

О ВОЗМОЖНОСТИ КОНТРОЛА СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРА ОСТАВШЕГОСЯ В ПРИСПОСОБЛЕННОЙ ВОДЕ ПРИ ПОМОЩИ ИОНОИЗБИРАТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Резюме :

В работе проанализированно возможности соопределения содержания хлора в приспособленной воде.Составлено ионоизбирательные электроды и их свойства.Описано типовые установки предназначенные для непрерывного измерения содержания Cl_2.Представлено концепцию установки Института автоматики базирующую на отечественном оборудованию.

ABOUT THE POSSIBILITY OF THE CONTROL OF THE CHLORINE REMAINING IN PURIFIED WATER USING ION-SELECTIVE ELECTRODES

Summary:

The possibility of determination of the chlorine remaining in purified water is being presented in the paper. The ion-selective electrodes and their properties have been compared. Typical monitors for continous chlorine control, as well as the concept of the monitor worked out in the Institute of Automatic Control basing on home attachment are also presented.