

*В. Г. Сінченко**ДП «Науковий центр превентивної токсикології, харчової та хімічної безпеки імені академіка Л. І. Медведя МОЗ України*

ДЕЯКІ АСПЕКТИ ТЕОРІЇ ІНЖЕНЕРНОГО РОЗРАХУНКУ ПОГЛИНАЧА НА ОСНОВІ ІОНІТУ КУ 2-8 ДЛЯ МОНІТОРИНГОВИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ПОКАЗНИКІВ ЯКОСТІ ТА БЕЗПЕЧНОСТІ ВОДИ З ДЖЕРЕЛ ЛОКАЛЬНОГО ВОДОКОРИСТУВАННЯ

На основі принципу збереження балансу мас еквівалента представлені співвідношення для розрахунку характеристик іонообмінного поглинача в задачі аналітичного визначення вмісту катіонів у природній воді. Встановлена залежність між хімічним складом води, технічними характеристиками іоніту поглинача (ІП), ефективним коефіцієнтом насиченості ІП – ${}^{\text{нас}}S(\text{еф})$ та катіонами у воді після досягнення стану насичення ІП. Обґрунтовано алгоритм визначення допустимого об'єму та коефіцієнту ${}^{\text{нас}}S(\text{еф})$. Показано зв'язок коефіцієнту ${}^{\text{нас}}S(\text{еф})$ з координатою точки перегибу в залежності маси катіонів і аніонів у воді після досягнення стану насичення ІП від концентраційно-об'ємного параметру. Наведено дані розрахунку сукупної концентрації основних катіонів у воді після їх обміну на ІП для води ряду джерел локального водокористування.

Ключові слова: розрахунок іонного обміну; сильно кислотні іоніти; концентрування катіонів; катіонний склад природної води; підземні води.

На основе принципа сохранения баланса мас эквивалента представлены соотношения для расчёта характеристик ионообменного поглотителя для задачи аналитического определения содержания катионов в природной воде. Установлена зависимость между химическим составом воды, техническими характеристиками ионита поглотителя (ИП), эффективным коэффициентом насыщенности ИП - ${}^{\text{нас}}S(\text{эф})$ и катионами в воде после достижения состояния насыщения ИП. Обосновано алгоритм определения допустимого объёма и коэффициента ${}^{\text{нас}}S(\text{эф})$. Показана связь коэффициента ${}^{\text{нас}}S(\text{эф})$ с координатой точки перегиба в зависимости массы катионов и анионов в воде после достижения состояния насыщения ИП от концентрационно-объёмного параметра. Представлены данные расчёта совокупной концентрации основных катионов после их обмена на ИП для воды ряда источников локального водопользования.

Ключевые слова: расчёт ионного обмена; сильно кислотные иониты; концентрирование катионов; катионный состав природной воды; подземные воды.

On the basis of principle of conservation of the mass balance equivalent were presented the equations for the calculation of characteristics of ion-exchange absorber (IA) in the task of analytical determination of content of cations in natural water. The dependence between chemical composition of water, between technical characteristics of IA, between effective coefficient of saturation of IA - ${}^{\text{sat}}S(\text{ef})$ and by cations in water after the achievement of the state of saturation of IA is determined. The algorithms of determination of the allowable volume and the coefficient of ${}^{\text{sat}}S(\text{ef})$ were grounded. Relationship of the coefficient ${}^{\text{sat}}S(\text{ef})$ from of the coordinate of tipping point to the dependence of mass cations and anions in water after the achievement of the saturation state of IA from a concentration-volume of the parameter are shown. Datas of calculation of the total concentration of major cations in water after their exchange on IA for water from row of sources of local water consumption are shown.

Keywords: calculation of ion exchange; the strongly acid ion-exchanger; the concentrating of cations; the cations in composition of natural water; groundwater.

Вступ. Забруднена важкими металами та радіонуклідами вода є одним з джерел потрапляння до організму людини. Господарська і природно-техногенна діяльність часто супроводжуються порушеннями у водоносних горизонтах і забрудненням території. Як наслідок, відбуваються зміни хімічного складу води у джерелах локального водокористування (ДЛВ) [1]. Також можливою причиною змін у складі води в ДЛВ, до яких належать шахтні колодязі, каптажні джерела та ненапірні свердловини, є дія сезонних факторів атмосферних опадів [6,10]. Мінімізація наслідків таких змін у воді ДЛВ базується на результатах моніторингових досліджень хімічного складу та показників якості і безпечності води. На фоні вищезазначеного, задача встановлення вмісту катіонів у воді з ДЛВ визначає потребу і важливість наявності методів їх моніторингу. Це вказує на актуальність удосконалення методів для встановлення катіонного складу у різних водних об'єктах, зокрема в поверхневих і підземних водах.

Підвищення точності і достовірності вимірювання, при наявних у воді в малих концентраціях катіонів лужноземельних та важких металів, як правило, передбачає використання методів та пристроїв для їх концентрування. Зручним у використанні є поглинач колоночного типу на основі промислового іоніту КУ 2-8. Його застосування передбачене деякими методиками виконання вимірювань (МВВ), наприклад в радіометрії наявних у воді радіонуклідів (РН) ^{137}Cs та ^{90}Sr [2,12]. Крім концентрування властивості іоніту дають можливість розділення катіонів з їх суміші і збільшення долі визначальних катіонів у іоніті поглинача (ІП). Таким чином, можливе зменшення величини порогу чутливості МВВ.

Вихідні передумови. При визначенні вмісту катіонів з використанням іоніту виділяють два завдання. Перше пов'язане з реалізацією процесу максимально можливого поглинання, при якому ІП повністю поглинає наявні у воді катіони. Друге – виділення з ІП та перехід у фільтрат частини поглинутих катіонів. Обидва завдання пов'язані з визначенням об'єму води, при якому спостерігається насичення ІП. Розрахунок такого об'єму є класичним завданням, яке реалізується при проектуванні систем катіонування або знесолювання води [17]. Як правило, при цьому застосовуються інженерні методи, які в основі своїй використовують поняття різних ємностей та поєднані з ними характеристики іоніту [15]. Останні вибираються в залежності від умов застосування іоніту і, як правило, визначаються із значним коефіцієнтом запасу.

В технологіях катіонування та знесолювання природних вод на основі іонного обміну використовують значну швидкість потоку води при проходженні її через іоніт. Крім того, в таких технологіях використовується процес регенерації іоніту. Це обмежує початкові можливості іоніту по кількості обмінюваних іонів. При розрахунках застосовується поняття робочої ємності ІП [4]. Остання стосується конкретних умов використання іоніту і, доволі часто, встановлюється за даним експерименту. В завданнях знесолювання чи катіонування води такий підхід є раціональним через можливість нарощування маси іоніту до необхідної величини.

При концентруванні катіонів природних вод маса ІП часто є фіксованою і не може бути збільшена. Так, в радіометрії РН, її значення визначається об'ємом кювети спектрометра і вибирається в межах 10–30 г [3,16]. На відміну від процесу знесолювання, поглинання катіонів в дослідженнях при моніторингу проходить при малих, в межах 0,8–2,2 мм/сек, швидкостях потоку води. Крім того, ІП використовується лише один раз і підлягає заміні при наступному випробуванні. Тому, в задачах моніторингу, використання стандартних методів інженерного розрахунку поглинача є малоефективним.

Розрахунок характеристик поглинача із застосуванням ряду теорій, які розроблені для опису процесу та визначення параметрів іонного обміну для цілей іонообмінної хроматографії [11], є доволі складним. Такий розрахунок не є інженерним. Крім того, теорії містять ряд припущень щодо обмежень діапазону їх застосування. Вони передбачають наявність для кожного з катіонів інформації про коефіцієнт селективності,

який часто визначається з використанням емпіричної інформації та експериментальних даних. Тому такий шлях встановлення параметрів поглинача для цілей моніторингу вмісту катіонів металів у воді природних джерел потребує, як видається, адаптації та додаткових досліджень.

Таким чином, задача розробки та вдосконалення методу розрахунку параметрів поглинача на основі іоніту для концентрування катіонів і підготовки проби води до вимірювання, визначення його технологічних характеристик, є актуальною. Вона є важливою і для практичної діяльності в напрямку екологічної безпеки, а саме її складовою – розробки методів та апаратного забезпечення моніторингових досліджень за забрудненням, хімічним складом та показниками якості у водах природних гідроекосистем.

Мета і завдання. Робота присвячена удосконаленню процедури концентрування природної води, яка здійснюється згідно МВВ при дослідженні ряду показників її якості та безпечності. Метою роботи є знаходження оптимального режиму поглинання ІІІ катіонів. Умовою її досягнення є встановлення, на основі принципу збереження балансу мас еквівалента, алгоритму розрахунку та співвідношень взаємозв'язку між хімічним складом води, технічними характеристиками і коефіцієнтом насиченості ІІІ, кількістю поглинутих та пропущених ІІІ катіонів.

Завданням роботи є знаходження рішення, як прямої, так і зворотної задачі розрахунку поглинача на основі іоніту, використання встановлених співвідношень для обґрунтування методу знаходження величин допустимих об'єму та концентрації солей у воді, або модельному розчині, при яких ІІІ досягає рівноважного стану насичення. Ставилось завдання і щодо обґрунтування алгоритму визначення величини коефіцієнту насиченості по встановленим в експерименті даним про сукупну масу катіонів і аніонів у воді на різних етапах обміну катіонів.

Основний матеріал та результати. Розглянемо поглинач колоночного типу, який частіше за інші, використовується для концентрування в методах випробування та визначення показників природної води. Його основою є іонообмінні смоли, сильно кислотні або сильно основні іоніти, які знаходять застосування в системах водопідготовки. Іоніти розміщуються у вертикально встановлених трубках-циліндрах невеликого діаметру, з проникним для води дном. Вода, попадаючи з верхнього кінця на ІІІ проходить через нього і витікає з нижнього кінця трубки. Кінці трубки-циліндра при'єднані до системи вентилів, яка регулює швидкість потоку та розхід води в процесі обміну катіонів або аніонів.

Розглянемо випадок, коли ІІІ є сильно кислотний іоніт промислового виробництва КУ 2-8. Для концентрування та селекції катіонів важливими параметрами процесу поглинання є час взаємодії між катіонами і активними центрами обміну ІІІ, створення умов для високої імовірності попадання катіонів в ці центри, час встановлення рівноважного стану між ними. Як відомо [5], час взаємодії обчислюється долями секунди, а час встановлення рівноважного стану – від десятків хвилин до декількох годин. Висока обмінна здатність при поглинанні забезпечується ефективним потраплянням катіонів в зону можливого їх обміну на катіон гідрогену або інший, в залежності від форми іоніту, гранулометричним складом ІІІ, щільністю його упаковки та здатністю поглинути необхідний катіон. Зазначимо також, що час перебування катіонів у поглиначі є достатньо тривалим. Для поширеної геометрії поглинача з площею перерізу іоніту в $123-176 \text{ мм}^2$ і висотою $150-220 \text{ мм}$, при витраті води в процесі крапельної подачі в межах $0,8-1,0 \text{ дм}^3/\text{год}$, час знаходження катіонів у межах поглинача становить приблизно від 98 до 122 сек. Загальний час поглинання катіонів залежить від величини об'єму проби води і триває в межах від 4 до 8 годин. Таким чином, зазначені умови проходження води через поглинач, в поєднанні з тепловим різнонаправленим рухом катіонів в межах поглинача, гарантують максимально можливе захоплення катіонів з води в процесі її протікання через ІІІ.

Встановлення катіонного складу до і після взаємодії води з іонітом КУ 2-8 при зазначених вище геометрії та розході є незручним через необхідність використання значних об'ємів води при випробуваннях. Їх зменшення можна досягнути при меншій масі ПІ та розмірах трубки-циліндра, що призводить до ускладнення в процедурах її заповнення і вивільнення. Крім того, потребує нового налаштування і система крапельної подачі та відтоку води. Тому видається доцільним при вирішенні визначених вище задач перехід до методу досліджень в умовах статичного поглинання катіонів, який застосовується при стандартних випробуваннях іонітів [8]. При таких дослідженнях вода, або модельний розчин солі з відомими концентрацією компонентів та об'ємом, не пропускається через іоніт в трубці-циліндрі. Процес поглинання катіонів проходить у воді або розчині заданого об'єму, в який вноситься іоніт з відомою масою. При таких умовах процес повного поглинання потребує значно більшого часу. Такий недолік компенсується відсутністю процедур заповнення та вивільнення трубки-циліндра, спрощеннями при варіаціях концентрації, об'єму, маси іоніту. Характеристики поглинання катіонів встановлюються шляхом аналізу залишкового розчину, як правило, методом титрування.

Однією з основних технічних характеристик іоніту є його повна статична обмінна ємність – $P_{ст}$. Вона визначається в одиницях г-екв/г, або г-екв/см³. Ємність $P_{ст}$ співвідноситься з повною ємністю ПІ – $E_{пг}$ рівняннями $E_{нз} = P_{ст} \cdot m_{нз}$ або $E_{нз} = P_{ст} \cdot v_{пг}$ в залежності від наявної інформації про $P_{ст}$. В цих рівняннях величини $m_{пг}$ і $v_{пг}$ відповідно маса та об'єм іоніту в поглиначі. Характеристика $P_{ст}$ у паспорті на іоніт КУ 2-8 подається у вигляді нерівності, щодо її мінімальної величини. Застосування величини $P_{ст}$ при розрахунках потребує її точного значення. Його визначення здійснено по методу випробувань іонітів. Результати випробування, з точністю до величини похибки, тотожно співпали з величинами, граничні значення яких представлено в технічних вимогах на іоніт КУ 2-8 [15]. Зокрема встановлено, що повна статична обмінна ємність поточної партії висушеного іоніту КУ 2-8 дорівнює 4,95 мг-екв/г.

При визначенні характеристик обміну іонітів часто використовуються модельні водні розчини, як композиції солей металів, так і однокомпонентні. Тому доцільно почати розгляд та опис процесу обміну катіонів між розчином та іонітом у поглиначі з моделі однокомпонентного розчину. Позначимо через ${}^rC(Kt)$ і ${}^rC(An)$ масові концентрації відповідно катіонів та аніонів у розчині солі. У об'ємі розчину V_i маса катіонів $m(V_i, {}^rC(Kt))$ і аніонів $m(V_i, {}^rC(An))$ визначається відповідно, як $m(V_i, {}^rC(Kt)) = V_i \cdot {}^rC(Kt)$ та $m(V_i, {}^rC(An)) = V_i \cdot {}^rC(An)$. Тоді молярна маса еквівалента катіонів ${}^{екв}n(Kt)$, або їх число в об'ємі V_i , визначиться в одиницях г-екв як:

$${}^{екв}n(Kt) = V_i \cdot {}^2C(Kt) \cdot Вал(Kt) / A.в(Kt) = V_i \cdot {}^{екв}C(Kt). \quad (1)$$

У формулі (1) множник ${}^{екв}C(Kt)$ є молярна концентрація еквівалента катіону. Також в ній позначено через $Вал(Kt)$ і $A.в(Kt)$ відповідно валентність та атомну вагу катіону Kt .

Розглянемо випадок, коли іоніт КУ 2-8 знаходиться в H^+ формі. Припустимо, що його повна ємність дорівнює $E_{пг}$ та ПІ оточений розчином. Катіони з розчину під впливом теплового руху будуть обмінюватись з катіонами гідрогену H^+ . Останні, накопичуючись у розчині, призведуть до зміни його водневого показника рН. Початкові хімічні показники розчинів, зокрема їх рН та концентрація, які застосовують для вивчення обмінних процесів в поглиначях для аналітичних задач, суттєво різняться від аналогічних показників розчинів, які є рекомендованими при встановленні обмінної ємності $P_{ст}$. Вплив різниці у показниках можна врахувати, якщо ввести безрозмірний коефіцієнт насиченості ${}^{нас}S(Kt)$. За фізичним змістом цей коефіцієнт визначає долю катіонів ПІ в їх можливій максимальній кількості – $E_{пг}$, яка може бути обмінана на катіон гідрогену. Коефіцієнт ${}^{нас}S(Kt)$ близький по змісту до ступеня використання іоніту, визначення якого для поглиначів колоночного типу наведено в [11]. Таким чином, кількість поглинутих ПІ катіонів в одиницях г-екв не буде перевищувати величину ${}^{нас}S(Kt) \cdot E_{пг}$.

Визначимо різницю між числом катіонів у розчині ${}^{екв}n(Kt)$ та величиною ${}^{нас}S(Kt) \cdot E_{n_2}$. Вона характеризує кількість катіонів Kt в одиницях г-екв, яка залишилась у розчині після їх обміну на катіон гідрогену та встановлення рівноважного стану. Позначимо цю різницю через:

$${}^{екв}\tilde{n}(Kt) = {}^{екв}n(Kt) - {}^{нас}S(Kt) \cdot E_{n_2}. \quad (2)$$

З фізичних припущень випливає, що, якщо виконується нерівність ${}^{нас}S(Kt) \cdot E_{n_2} \geq {}^{екв}n(Kt)$, то переважаюча більшість катіонів з початкового розчину буде обміняна на катіон гідрогену. В розчині, після встановлення рівноважного стану, буде присутня дуже незначна (за різними оцінками від 2 до 4 %) кількість катіонів Kt . Переважаючими в розчині будуть катіони гідрогену. При умові ${}^{екв}n(Kt) > {}^{нас}S(Kt) \cdot E_{n_2}$ окрім залишків катіонів Kt та катіонів гідрогену в розчині залишаться також катіони Kt , кількість яких визначиться різницею в формулі (2) після встановлення рівноважного стану насичення. Тоді, з врахуванням рівняння (1), можна записати два співвідношення між катіонами у розчині, до і після іонного обміну на H . Для випадку поглинання до моменту насичення H , коли задовольняється нерівність $V_i \cdot {}^{екв}C(Kt) \leq {}^{нас}S(Kt) \cdot E_{n_2}$ виконуються рівняння:

$${}^{екв}\tilde{n}(Kt) = 0, \quad {}^{екв}n(H) = V_i \cdot {}^{екв}C(H) = V_i \cdot {}^{екв}C(Kt). \quad (3)$$

Друге рівняння (3) є наслідком еквівалентності обміну катіонів Kt та H . Після досягнення стану насичення H та встановлення рівноваги між катіонами у розчині та у поглиначі, при виконанні нерівності $V_i \cdot {}^{екв}C(Kt) > {}^{нас}S(Kt) \cdot E_{n_2}$ для молярної маси еквівалента $-{}^{екв}\tilde{n}(Kt)$ катіону Kt та гідрогену $-{}^{екв}n(H)$ запишемо:

$${}^{екв}\tilde{n}(Kt) = V_i \cdot {}^{екв}C(Kt) - {}^{нас}S(Kt) \cdot E_{n_2}, \quad {}^{екв}n(H) = {}^{нас}(V_i \cdot {}^{екв}C(Kt)). \quad (4)$$

У другому рівнянні (4) величина ${}^{нас}(V_i \cdot {}^{екв}C(Kt))$ є значення добутку $V_i \cdot {}^{екв}C(Kt)$, яке відповідає моменту насичення H . Рівняння (3) і (4) описують у формі г-екв співвідношення між катіонами солі та катіонами гідрогену у водному розчині однокомпонентної солі катіону Kt після поглинання в двох випадках, до і після насичення H .

Перейдемо до випадку досліджень природної води. Добре відомо, що за хімічним складом вода природних джерел є сукупністю розчинних солей металів з можливими домішками в ній органічних і неорганічних речовин. За поширеною класифікацією О.А. Алекіна [7], хімічні властивості води визначається переважно основними катіонами та аніонами. До них належать катіони Ca , Mg , K і Na . Основні аніони представлені гідрокарбонатами HCO_3 , сульфатами SO_4 , хлоридами Cl . Часто до них додають і аніон нітратів NO_3 . В переважній більшості природних вод сукупна маса солей зазначених іонів становить до 95-97 відсотків від загальної маси розчинених неорганічних солей. Тому обмежимося, в подальшому розгляді, лише основними катіонами та аніонами. Вплив катіонів інших, як то рідкоземельних і важких металів, врахуємо через введення множника 1,03 у поточні значення концентрації катіонів та аніонів.

Позначимо вагову концентрацію та еквівалентну вагу катіонів Ca , Mg , K і Na відповідно через ${}^2C(Ca)$, ${}^2C(Mg)$, ${}^2C(K)$ і ${}^2C(Na)$ та $E.в(Ca)$, $E.в(Mg)$, $E.в(K)$ і $E.в(Na)$. Тоді можна визначити концентрацію еквівалента суми основних катіонів ${}^{екв}C_{\Sigma}(KtO)$ як:

$${}^{екв}C_{\Sigma}(KtO) = {}^2C(Ca)/E.в(Ca) + {}^2C(Mg)/E.в(Mg) + {}^2C(K)/E.в(K) + {}^2C(Na)/E.в(Na). \quad (5)$$

Рівняння (5) дозволяє переписати співвідношення (3) і (4) для випадку вмісту у воді сукупності солей ввівши замість величини ${}^{нас}S(Kt)$ ефективний коефіцієнт насиченості

$^{nac}S(ef)$ та замінивши $^{екв}\tilde{n}(Kt)$ і $^{екв}n(H)$ на молярні маси відповідно еквівалента сукупності катіонів $^{екв}\tilde{n}_{\Sigma}(KtO)$ та гідрогену $^{екв}n_{\Sigma}(H)$ у розчині після їх обміну на катіон гідрогену. Коефіцієнт $^{nac}S(ef)$ є характеристикою обміну між катіонами досліджуваної природної води та іоніту. Він відображає результат комбінованої взаємодії сукупності катіонів води з ІІІ. Інформація про ефективний коефіцієнт насиченості є суттєво важливою при розрахунках режимів селективного поглинання катіонів. З врахуванням (5) тоді маємо наступні співвідношення:

$$^{екв}\tilde{n}_{\Sigma}(KtO) = 0, \quad ^{екв}n_{\Sigma}(H) = 1,03 \cdot V_i \cdot ^{екв}C_{\Sigma}(KtO). \quad (6)$$

В рівнянні (6) величина $^{екв}n_{\Sigma}(H)$ є молярною масою еквівалента гідрогену від сукупного обміну основних катіонів. Як і раніше, після досягнення стану насичення ІІІ та встановлення рівноваги між катіонами у розчині та поглиначі, для $^{екв}\tilde{n}_{\Sigma}(KtO)$ запишемо:

$$^{екв}\tilde{n}_{\Sigma}(KtO) = 1,03 \cdot V_i \cdot ^{екв}C_{\Sigma}(KtO) - ^{nac}S(ef) \cdot E_{n2}, \quad ^{екв}n_{\Sigma}(H) = ^{nac}(1,03 \cdot V_i \cdot ^{екв}C_{\Sigma}(KtO)). \quad (7)$$

Перше рівняння (7) неявно відображає факт заміщення еквівалентів катіонів згідно селективності ряду їх поглинання ІІІ [9] з багатокомпонентного розчину або природної води. У другому рівнянні (7) величина $^{nac}(1,03 \cdot V_i \cdot ^{екв}C_{\Sigma}(KtO))$ є значення добутку $1,03 \cdot V_i \cdot ^{екв}C_{\Sigma}(KtO)$, яке відповідає стану насичення ІІІ у випадку природної води. Співвідношення (6) і (7) справедливі при умові виконання нерівностей, відповідно для (6) – $1,03 \cdot V_i \cdot ^{екв}C_{\Sigma}(KtO) \leq ^{nac}S(ef) \cdot E_{n2}$ та у випадку (7) – $1,03 \cdot V_i \cdot ^{екв}C_{\Sigma}(KtO) > ^{nac}S(ef) \cdot E_{n2}$. Для випадків до і після насичення ІІІ, вони відображають збереження балансу мас еквівалентів між катіонами з фіксованого об'єму V_i природної води та катіонами ІІІ після їх обміну та встановлення рівноважного стану.

Величини в лівій частині співвідношень (3), (4) та (6) і (7) можна розглядати як функцію концентраційно-об'ємного параметру (КОП), а саме добутку $V_i \cdot ^{екв}C(Kt)$ або $V_i \cdot ^{екв}C_{\Sigma}(KtO)$. Його фізичний зміст – це початкова маса еквівалента катіонів у розчині об'ємом V_i відповідно однокомпонентної солі або сукупності солей у випадку природної води. Такий підхід відкриває можливість визначення значень КОП у точці насичення поглинача. Для цього слід від разового значення величин, у зазначених вище співвідношеннях, перейти до їх сукупності. Останні можуть бути встановлені при варіації КОП. Таку варіацію найпростіше здійснити в двох випадках, як варіацію концентрації, або варіацію об'єму. Перша реалізується, як правило, на модельних розчинах солі, друга – як з розчинами, так і при дослідженні природних вод.

Визначення молярної маси еквівалента катіонів у розчині чи природній воді після процесу їх поглинання іонітом, можливо здійснити методами фізико-хімічного аналізу [13,18], визначивши в результаті залежність маси катіонів від значення величини КОП. В такій залежності, при фіксованому об'ємі та варіації концентрації або навпаки, можна виділити два інтервали. Перший – від нульового значення КОП до величини КОП у стані насичення – $^{nac}КОП$. Значення молярної маси еквівалента в ньому будуть близькими до нуля. Їх апроксимація лінійною функцією буде мати близький до нуля коефіцієнт нахилу по відношенню до вісі значень КОП. Другий інтервал починається з точки $^{nac}КОП$. Для нього характерна поява катіонів у воді чи розчині і зміна співвідношення між їх молярними масами по мірі зростання величини КОП.

Встановлення обмежень на протяжність другого інтервалу є суттєво важливим через зміни умов насичення поглинача по мірі зростання КОП. Зміна концентрації та складу катіонів у розчині чи природній воді може потенційно привести до змін в значеннях коефіцієнта $^{nac}S(ef)$. Логічно припустити, що такі зміни можуть спостерігатись при високих концентраціях катіонів. Природні ж води з сукупною концентрацією солей до 2-3 г/дм³ можна відносити до розведених розчинів. В них обмін практично не залежить від концентрації катіонів солей. Зазначимо, що ефективніший вплив на процеси обміну мають

катиони другої та третьої групи стосовно першої, про що свідчить порядок їх розташування в селективному ряду. На цій основі можна визначити критерії обмеження протяжності другого інтервалу. Наприклад, критерієм може служити досягнення у воді після обміну рівня половини величини сукупної концентрації основних катіонів або половини початкового рівня концентрації катіону Са.

Встановлення типових залежностей змін в молярних масах еквівалента, катіонному складі у ІІ та воді після обміну, проведено на моделі розрахунку з використанням принципу збереження балансу молярної маси еквівалента. Використано дані про хімічний склад води ДЛВ в ряді населених пунктів з попередніх досліджень [14]. Як приклад, розглянемо воду з ДЛВ, яке розміщене у селі Вартиківці Кельменецького району Чернівецької області. Концентрація основних катіонів в мг/дм³ в ній становить: ${}^2C(Ca) = 144$, ${}^2C(Mg) = 55$, ${}^2C(K) = 10$ і ${}^2C(Na) = 32$. Представимо зазначені концентрації в формі молярної концентрації еквівалента та визначимо поточний об'єм V_i через частку від об'єму насичення ${}^{nac}V_i$ за допомогою безрозмірного коефіцієнта HL_v так, що $V_i = {}^HL_v \cdot {}^{nac}V_i$. Тоді, за допомогою лівого рівняння (7), з урахуванням селективності поглинання іонітом катіонів, можна розрахувати з точністю до постійної величини їх вміст у поглиначі та воді після обміну катіонів при різних значеннях коефіцієнту HL_v .

В табл. 1 для різних інтервалів після досягнення об'єму насичення ${}^{nac}V_i$ наведено результати такого розрахунку, як для кожного з основних катіонів, так і їх сукупності. Для спрощення запису зроблено припущення, що маса ІІ підібрана таким чином, що при досягненні об'єму насичення ІІ повністю поглинає катіони досліджуваної води з об'єму 1,0 дм³.

Таблиця 1

Молярна маса еквівалента ${}^{екв}\tilde{n}(Kt)$ основного катіону та їх сукупності – ${}^{екв}\tilde{n}_{\Sigma}(KtO)$ у воді з ДЛВ с. Вартиківці, іоніті поглинача та молярна маса еквівалента у воді після обміну катіонів – ${}^{екв}\tilde{n}_{\Sigma}(KtO-Kt)$ при різних величинах HL_v

Знаходження катіону	Молярна маса еквівалента катіону	Значення молярної маси еквівалента в мг-екв							
		${}^HL_v = 1,0$	${}^HL_v = 1,1$	${}^HL_v = 1,25$	${}^HL_v = 1,5$	${}^HL_v = 1,75$	${}^HL_v = 2,0$	${}^HL_v = 2,5$	${}^HL_v = 3,0$
Вода з ДЛВ с. Вартиківці	${}^{екв}\tilde{n}(Ca)$	7,200	7,920	9,375	10,800	12,600	14,400	18,000	21,600
	${}^{екв}\tilde{n}(Mg)$	4,583	5,041	5,729	6,875	8,020	9,166	11,458	13,749
	${}^{екв}\tilde{n}(K)$	0,256	0,282	0,320	0,384	0,448	0,512	0,640	0,768
	${}^{екв}\tilde{n}(Na)$	1,391	1,530	1,738	2,087	2,434	2,782	3,478	4,173
	${}^{екв}\tilde{n}_{\Sigma}(KtO)$	13,43	14,77	17,16	20,15	23,50	26,86	33,58	40,29
Поглинач	${}^{екв}\tilde{n}(Ca)$	7,200	7,920	9,375	10,800	12,600	13,43	13,43	13,43
	${}^{екв}\tilde{n}(Mg)$	4,583	5,041	4,055	2,630	0,830	0,000	0,000	0,000
	${}^{екв}\tilde{n}(K)$	0,256	0,282	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	${}^{екв}\tilde{n}(Na)$	1,391	0,187	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	${}^{екв}\tilde{n}_{\Sigma}(KtO-Kt)$	-	1,343	3,733	6,716	10,07	13,43	20,146	26,86
Вода після обміну катіонів	${}^{екв}\tilde{n}(Ca)$	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,970	4,570	8,170
	${}^{екв}\tilde{n}(Mg)$	0,000	0,000	1,674	4,245	7,190	9,166	11,46	13,749
	${}^{екв}\tilde{n}(K)$	0,000	0,000	0,320	0,384	0,448	0,512	0,640	0,768
	${}^{екв}\tilde{n}(Na)$	0,000	1,343	1,739	2,087	2,434	2,782	3,478	4,173
	${}^{екв}\tilde{n}_{\Sigma}(KtO-Kt)$	-	1,343	3,733	6,716	10,07	13,43	20,146	26,86

Як видно з табл. 1, селективність в поглинанні катіонів проявляється у зміні співвідношень між молярними масами еквівалента. Після досягнення стану насичення, із збільшенням значення КОП, іоніт обмінює поглинуті катіони на катіони з води, які знаходяться в селективному ряду зі сторони катіонів більшої валентності. Послідовність катіонів в ряду для іоніту Dowex 50-ХВ, який є аналогом іоніту КУ 2-8, представлено в [11]. Селективність призводить до збільшення молярної маси еквівалента у воді після

обміну ${}^{екв}\tilde{n}_\Sigma(KtO-Kt)$ по мірі росту КОП. З даних таблиці 1 також слідує, що наявність у воді катіону Са починає проявлятися при ${}^HL_v=2,0$. З аналогічних розрахунків для води з інших ДЛВ та їх аналізу, з урахуванням зазначених вище критеріїв, з деякими припущеннями можна вважати, що оптимальне значення протяжності другого інтервалу для переважної більшості природних вод може дорівнювати протяжності першого, або перевищувати його в 1,6-2,0 рази. Значення ${}^HL_v=3,0$ слід вважати крайньою величиною при варіації КОП. При цьому змінами у величині ${}^{nac}S(ef)$ можна нехтувати.

В другому інтервалі, пд. час зростання КОП, до наявних у воді катіонів додаються витіснені з ІІІ. Сукупна маса катіонів у воді після обміну зростає. Зростання має близький до лінійного характер. Пряма лінійної апроксимації залежності маси від КОП в цьому інтервалі матиме більший, ніж у першому, коефіцієнт нахилу. Також вона не проходить через початок вісі координат. Координата по вісі значень КОП точки перетину двох прямих з першого і другого інтервалів відповідатиме значенню ${}^{nac}КОП$, при якому досягається стан насичення ІІІ.

Слід зазначити, що визначення складу води після іонного обміну, в якій є наявними незначні концентрації катіонів, потребує спеціальних методів хімічного аналізу. З'являється необхідність у різноманітних реактивах, індикаторах, дозаторах та мірному посуді підвищеної точності. Визначення концентрації катіонів важких металів потребує спеціальних пристроїв до реалізації методів полум'яної фотометрії або атомно-абсорбційної спектрометрії. Зазначені фактори ускладнюють застосування хімічних методів в аналізі мас еквівалента катіонів. До недоліків хімічних методів можна віднести і обмеження переліку досліджуваних катіонів.

Один із способів дослідження залежності молярної маси еквівалента катіонів в розчині чи природній воді від величини КОП є застосування гравіметричного методу визначення сухого залишку (СЗ) розчинених солей та визначення показника мінералізації води. Метод СЗ є інтегральним. Він встановлює масу всієї наявної у воді сукупності катіонів. Сумісно з даними про початковий хімічний склад води, дослідження СЗ при варіаціях концентрації солей або об'єму води, дозволяють встановити точку насичення ІІІ. Недоліком методу СЗ є термічні перетворення солей, а також тривалий час випарювання води та висушування залишків солі. Перевагою методу є його простота та висока точність аналізу. Відносна похибка визначення СЗ за оцінкою розрахункового співвідношення для більшості природних вод не перевищує 2,4 %.

При застосуванні методу СЗ визначальною величиною є сукупна маса катіонів та аніонів солей. З цієї причини зазначені вище співвідношення для еквівалентів потребують трансформації у форму вимірюваних значень маси СЗ. Для її здійснення у наведені вище співвідношення слід додати складову маси аніонів. Для цього перейдемо до одиниць маси в грамах у представлених вище формулах. Як і раніше, розглянемо спочатку випадок однокомпонентного розчину солі. Помножимо ліву і праву частини рівнянь (3) і (4) на величину відповідної еквівалентної ваги катіону $Kt - E.v(Kt)$ і гідрогену $- E.v(H) = 1,0$. Тоді з (3) отримаємо масу гідрогену $\dot{m}(H) = V_i \cdot {}^{екв}C(H) \cdot E.v(H) = V_i \cdot {}^2C(H)$, де ${}^2C(H)$ – масова концентрація гідрогену. При досягненні стану насичення ІІІ ця маса визначається як ${}^{nac}\dot{m}(H) = {}^{nac}(V_i \cdot {}^2C(H))$. У рівнянні (4) маємо аналогічно масу катіонів $\dot{m}(Kt) = {}^{екв}\tilde{n}(Kt) \cdot E.v(Kt) = V_i \cdot {}^2C(Kt) - {}^{nac}S(Kt) \cdot E_{n_2} \cdot E.v(Kt)$. Змінюється і нерівність для виконання рівняння. Її запис стане $V_i \cdot {}^2C(Kt) > {}^{nac}S(Kt) \cdot E_{n_2} \cdot E.v(Kt)$.

Додамо в кожний із досліджуваних об'ємів V_i аніони досліджуваної солі масою $\dot{m}(An) = V_i \cdot {}^2C(An)$. Тоді сукупна маса катіонів і аніонів $\dot{m}(Kt+An)$ у об'ємі буде залежати від співвідношення між кількістю катіонів у розчині та ємністю поглинача. При виконанні умов, які визначені нерівністю $V_i \cdot {}^2C(Kt) \leq {}^{nac}S(Kt) \cdot E_{n_2} \cdot E.v(Kt)$, значення $\dot{m}(Kt+An)$ запишеться як:

$$\dot{m}(Kt+An) = \dot{m}(H+An) = V_i \cdot [{}^2C(H) + {}^2C(An)] . \quad (8)$$

При іонному обміні кількість г-екв утвореного гідрогену тотожно дорівнює кількості г-екв катіонів, а рівно і аніонів. Тому, до моменту насичення поглинача, сукупна маса катіонів і аніонів у розчині є масою кислоти, яка утворюється в результаті процесу обміну. Її маса є пропорційною, як концентрації солі, так і об'єму розчину. При досягненні стану насичення III маса кислоти $\dot{m}(H+An)$ досягає максимального значення і становить величину ${}^{nac}\dot{m}(H+An) = {}^{nac}(V_i \cdot [{}^2C(H)] + {}^2C(An))$.

Визначимо величини ${}^2C(Kt)$ і ${}^2C(An)$ як долі загальної концентрації солі ${}^2C(Kt+An) = {}^2C(Kt) + {}^2C(An)$. Для цього введемо і визначимо дольові коефіцієнти $K_{Kt} = {}^2C(Kt) / {}^2C(Kt+An)$ та $K_{An} = {}^2C(An) / {}^2C(Kt+An)$. Після насичення III, при виконанні умов, які задаються нерівністю $V_i \cdot K_{Kt} \cdot {}^2C(Kt+An) > {}^{nac}S(Kt) \cdot E_{n2} \cdot E.v(Kt)$, сукупна маса $\dot{m}(Kt+An)$ визначиться як:

$$\dot{m}(Kt+An) = V_i \cdot {}^2C(Kt+An) + {}^{nac}(V_i \cdot {}^2C(H)) - {}^{nac}S(Kt) \cdot E_{n2} \cdot E.v(Kt). \quad (9)$$

Визначимо координату насичення ${}^{nac}КОП$, як координату по вісі КОП точки перетину двох прямих, які описуються рівняннями (8) і (9). Для значення ${}^{nac}КОП$ ліві частини рівнянь є тотожними. Прирівнявши праві частини, з урахуванням визначення K_{Kt} , отримаємо рівняння:

$${}^{nac}S(Kt) \cdot E_{n2} \cdot E.v(Kt) = K_{Kt} \cdot {}^{nac}[V_i \cdot {}^2C(Kt+An)]. \quad (10)$$

Досягнення стану насичення III призводить до встановлення досить стійкої рівноваги між катіонами у розчині та іоніті. Тому, у рівнянні (9), доданок ${}^{nac}(V_i \cdot {}^2C(H))$ в межах не дуже значних варіацій величини КОП за межею насичення можна вважати сталою величиною. Dodanok ${}^{nac}(V_i \cdot {}^2C(H))$ зменшує величину зсуву прямої в кусково-лінійній залежності маси від величини КОП. Зсув задається величиною ${}^{nac}S(Kt) \cdot E_{n2} \cdot E.v(Kt)$. Хід прямих залежності в прямокутних координатах з віссю 0 – $V_i \cdot {}^2C(Kt+An)$ і віссю 0 – $\dot{m}(Kt+An)$ та зсув (інтервал b-c) схематично представлено на рис.1. Там же показано хід ідеальної залежності маси $\dot{m}(Kt+An)$ від КОП до моменту насичення III та після нього. Також на рис. 1 нанесено хід тієї ж залежності без врахування маси гідрогену та наведено формули розрахунку маси $\dot{m}(Kt+An)$ в точках перегину.

З рис. 1 та рівняння (9) випливає, що наявність сталої величини маси катіонів гідрогену в другому інтервалі залежності маси $\dot{m}(Kt+An)$ від КОП не змінює координати по вісі абсцис точки перетину двох прямих цієї ж залежності без врахування маси гідрогену. Це дає можливість встановлення невідомої величини коефіцієнта насиченості ${}^{nac}S(Kt)$ через експериментальне визначення маси $\dot{m}(Kt+An)$ в двох інтервалах варіації КОП.

Перейдемо до аналізу процесу поглинання іонітом КУ 2-8 катіонів з багатокомпонентних розчинів солей, а також води з природних джерел водокористування. По аналогії із попереднім розглядом трансформуємо рівняння (6) і (7) у форму масової концентрації. Для цього визначимо еквівалентну вагу сукупності основних катіонів $E.v_{\Sigma}(KtO)$. При відомому, розрахованому по (5) значенні ${}^{ek6}C_{\Sigma}(KtO)$, величину $E.v_{\Sigma}(KtO)$ визначимо на основі формули:

$$E.v_{\Sigma}(KtO) = [{}^2C(Ca) + {}^2C(Mg) + {}^2C(K) + {}^2C(Na)] / {}^{ek6}C_{\Sigma}(KtO). \quad (11)$$

Помножимо ліву і праву частини рівняння (6) на відповідні величини $E.v_{\Sigma}(KtO)$ і еквівалентної ваги гідрогену – $E.v(H) = 1,0$. Тоді маса гідрогену визначиться, як $\dot{m}_{\Sigma}(H) = 1,03 \cdot V_i \cdot {}^{ek6}C_{\Sigma}(KtO) \cdot E.v(H) = 1,03 \cdot V_i \cdot {}^2C_{\Sigma}(H)$, де ${}^2C_{\Sigma}(H)$ – масова концентрація гідрогену по сукупності основних катіонів. При досягненні стану насичення III маса гідрогену буде дорівнювати величині ${}^{nac}\dot{m}_{\Sigma}(H) = 1,03 \cdot {}^{nac}(V_i \cdot {}^2C_{\Sigma}(H))$.

Застосування величини $E_{\Sigma}(KtO)$ для трансформації рівняння (7) потребує уточнення. При процесах обміну катіонів змінюється співвідношення катіонів у складі води і застосування початкового значення $E_{\Sigma}(KtO)$ в (7) без встановлення обмежень на значення КОП та допусків на зміну у хімічному складі води може призвести до значного спотворення результатів розрахунку параметрів поглинач.

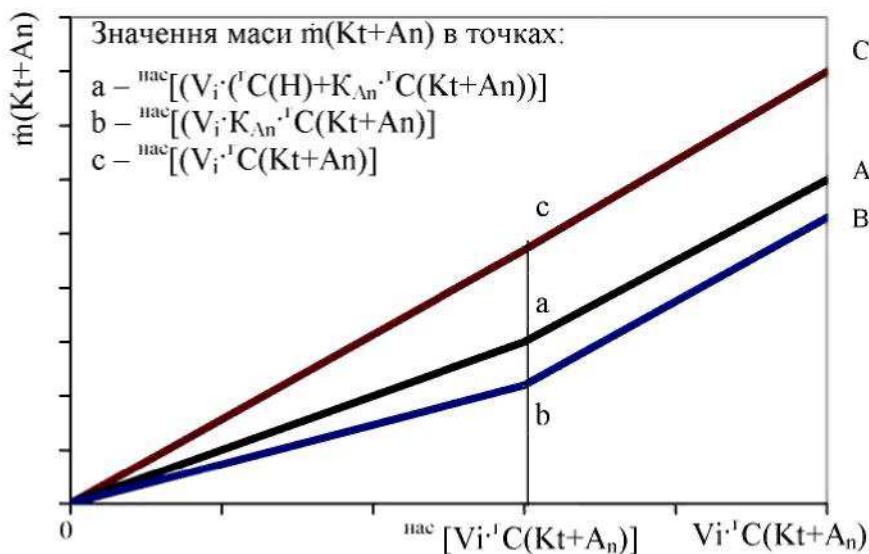


Рис. 1. Схематичне представлення залежності маси $m(Kt+An)$ від величини КОП – $V_i \cdot I \cdot C(Kt+An)$ до обміну катіонів модельного розчину на іон III (пряма С) та після нього (крива А). Крива В – залежність без врахування маси гідрогену.

Селективність поглинання призводить не тільки до збільшення величин сукупної молярної концентрації еквівалента $^{екв}C_{\Sigma}(KtO-Kt)$ у воді після обміну катіонів, але і до флуктуації в ній значень еквівалентної ваги $E_{\Sigma}(KtO-Kt)$ по мірі зростання величини КОП. Аналіз флуктуацій здійснено на основі розрахунку молярної

еквівалентної ваги $E_{\Sigma}(KtO-Kt)$ по мірі зростання величини КОП. Аналіз флуктуацій здійснено на основі розрахунку молярної

маси еквівалента для шести ДЛВ, у воді яких спостерігались різні значення мінералізації та різний хімічний склад [14]. Так, гідрохімічний індекс води з ДЛВ в населених пунктах був наступним: Романківці – $C_{111}^{Ca} 10.6_{0.80}$, Кельменці – $C_{11}^{Mg} 9.2_{0.86}$, Вартиківці – $C_{111}^{Ca} 11.7_{0.97}$, Сербичани – $C_{11}^{Ca} 12.8_{1.16}$, Вітрянка – $C_{111}^{Ca} 16.5_{1.28}$ та Зелена – $C_1^{Na} 9.6_{1.78}$. В табл. 2, для різних ${}^H L_v$, наведено дані про концентрацію $^{екв}C_{\Sigma}(KtO-Kt)$ та еквівалентну вагу $E_{\Sigma}(KtO-Kt)$. Для їх визначення застосовано співвідношення:

$$^{екв}C_{\Sigma}(KtO-Kt) = ^{екв}\tilde{n}_{\Sigma}(KtO-Kt) / {}^H L_v. \quad (12)$$

$$E_{\Sigma}(KtO-Kt) = [20^{екв}\tilde{n}(Ca) + 12^{екв}\tilde{n}(Mg) + 39^{екв}\tilde{n}(K) + 23^{екв}\tilde{n}(Na)] / ^{екв}\tilde{n}_{\Sigma}(KtO-Kt). \quad (13)$$

З аналізу даних таблиці 2 можна зробити наступні висновки. Для природних вод з ДЛВ флуктуації значень величини $E_{\Sigma}(KtO-Kt)$, які суттєво відрізняються від значення $E_{\Sigma}(KtO)$, спостерігаються з початком витіснення з III катіонів Na і K, що відповідає незначним величинам ${}^H L_v$. Сукупна маса основних катіонів при таких ${}^H L_v$ є теж незначною. На початку витіснення катіонів Na еквівалентна вага $E_{\Sigma}(KtO-Kt)$ дорівнює $E_{\Sigma}(Na) = 23$. При витісненні катіонів K з III через незначну, як правило, концентрацію K, еквівалентна вага $E_{\Sigma}(KtO-Kt)$ також збільшиться на невелике значення. Далі, із зростанням КОП та витісненням в розчин катіонів другої групи, Mg і Ca, відбувається зменшення значень $E_{\Sigma}(KtO-Kt)$, досягнення їх мінімальної величини та поступове зростання при збільшенні концентрації Ca у воді. При подальшому зростанні КОП величина $E_{\Sigma}(KtO-Kt)$ буде поступово наближатись до значення $E_{\Sigma}(KtO)$.

На основі представлених в таблицях результатів проведено оцінку взаємозамінності двох зазначених величин еквівалентної ваги. Для цього визначалось дві маси катіонів у воді після обміну. Розрахунок проведено за рівняннями: $m_{\Sigma}(KtO-$

$Kt)=V_i \cdot {}^{екв}C_{\Sigma}(KtO-Kt) \cdot E_{\nu\Sigma}(KtO-Kt)$ та аналогічним – $\dot{m}_{\Sigma}(KtO-Kt)=V_i \cdot {}^{екв}C_{\Sigma}(KtO-Kt) \cdot E_{\nu\Sigma}(KtO)$. Також розраховано різницю між ними – $\Delta\dot{m}_{\Sigma}(KtO-Kt)$ та відносну величину $\delta_{L\Sigma}(KtO)=\Delta\dot{m}_{\Sigma}(KtO-Kt)/E_{\nu\Sigma}(KtO)$ для кожного із розглянутих значень ${}^H L_{\nu}$. Результати свідчать про значні (до 0,44-0,54 по абсолютному значенню) величини $\delta_{L\Sigma}(KtO)$ на початку інтервалу змін коефіцієнту ${}^H L_{\nu}$. При збільшенні ${}^H L_{\nu}$ величина $\delta_{L\Sigma}(KtO)$ суттєво зменшується. Взаємозамінність величин еквівалентної ваги можна застосовувати при достатньо великих значеннях ${}^H L_{\nu}$. Ще одне коректне використання величини $E_{\nu\Sigma}(KtO)$ замість $E_{\nu\Sigma}(KtO-Kt)$ можливе при сукупному застосуванні результатів по параметру КОП. За рахунок різного знаку величин $\delta_{L\Sigma}(KtO)$, в останньому випадку загальне значення сумарної по ${}^H L_{\nu}$ величини $\delta_{L\Sigma}(KtO)$ зменшиться. Так, у випадку дослідженої води з ДЛВ, значення сумарної $\delta_{L\Sigma}(KtO)$ для чотирьох ДЛВ коливались в межах від 0,01 до 0,08. Максимальне значення сумарної $\delta_{L\Sigma}(KtO)$ не перевищувало 0,13. Таким чином, перехід в співвідношенні (7) від величини ${}^{екв}\tilde{n}_{\Sigma}(KtO)$ до величини сукупної молярної маси катіонів $\dot{m}_{\Sigma}(KtO)$ шляхом використання величини $E_{\nu\Sigma}(KtO)$, може вважатись коректним в задачах, в яких використовуються величини, похідні від всієї сукупності визначених при різних ${}^H L_{\nu}$ значень маси.

Таблиця 2

Значення молярної концентрації еквівалента ${}^{екв}C_{\Sigma}(KtO)$ і ${}^{екв}C_{\Sigma}(KtO-Kt)$ та еквівалентної ваги $E_{\nu\Sigma}(KtO)$ і $E_{\nu\Sigma}(KtO-Kt)$ у воді з ДЛВ населених пунктів до та після обміну її катіонів

Населений пункт	Вода з ДЛВ		Вода після обміну катіонами з іонітом КУ 2-8						
	Параметр	Значення	Параметр	"L _ν = 1,1	"L _ν = 1,25	"L _ν = 1,5	"L _ν = 1,75	"L _ν = 2,0	"L _ν = 2,5
				Значення					
Романківці	${}^{екв}C_{\Sigma}(KtO)$	11,13	${}^{екв}C_{\Sigma}(KtO-Kt)$	0,46	2,23	3,71	4,77	5,57	6,68
	$E_{\nu\Sigma}(KtO)$	16,61	$E_{\nu\Sigma}(KtO-Kt)$	25,56	14,86	13,72	13,34	13,77	14,80
Кельменці	${}^{екв}C_{\Sigma}(KtO)$	11,64	${}^{екв}C_{\Sigma}(KtO-Kt)$	1,06	2,33	3,88	4,99	5,62	6,99
	$E_{\nu\Sigma}(KtO)$	17,61	$E_{\nu\Sigma}(KtO-Kt)$	23,00	25,26	20,17	18,35	17,45	16,54
Варти ківці	${}^{екв}C_{\Sigma}(KtO)$	13,43	${}^{екв}C_{\Sigma}(KtO-Kt)$	1,22	2,99	4,48	5,75	6,72	8,06
	$E_{\nu\Sigma}(KtO)$	17,95	$E_{\nu\Sigma}(KtO-Kt)$	23,00	19,44	16,96	15,86	15,89	16,57
Сербичани	${}^{екв}C_{\Sigma}(KtO)$	15,87	${}^{екв}C_{\Sigma}(KtO-Kt)$	1,44	3,17	5,29	6,80	7,94	9,52
	$E_{\nu\Sigma}(KtO)$	18,66	$E_{\nu\Sigma}(KtO-Kt)$	23,00	24,60	19,55	17,88	15,18	17,76
Вітрянка	${}^{екв}C_{\Sigma}(KtO)$	17,46	${}^{екв}C_{\Sigma}(KtO-Kt)$	1,59	3,49	5,81	7,48	8,73	10,48
	$E_{\nu\Sigma}(KtO)$	18,69	$E_{\nu\Sigma}(KtO-Kt)$	20,45	15,84	16,07	16,94	17,38	17,93
Зелена	${}^{екв}C_{\Sigma}(KtO)$	23,83	${}^{екв}C_{\Sigma}(KtO-Kt)$	2,17	4,77	7,94	10,25	11,92	14,30
	$E_{\nu\Sigma}(KtO)$	20,44	$E_{\nu\Sigma}(KtO-Kt)$	23,00	23,00	23,00	23,00	23,00	23,83

Помножимо ліву і праву частини першого рівняння (7) на $E_{\nu\Sigma}(KtO)$. Тоді по аналогії з наведеним раніше, маємо рівняння для еквівалентної маси основних катіонів у вигляді: $\dot{m}_{\Sigma}(KtO)={}^{екв}\tilde{n}_{\Sigma}(KtO) \cdot E_{\nu\Sigma}(KtO)=1,03 \cdot V_i \cdot {}^2C_{\Sigma}(KtO) - {}^{nac}S(ef) \cdot E_{n_2} \cdot E_{\nu\Sigma}(KtO)$. Змінюється і форма запису нерівності для виконання рівняння. Її вигляд буде $1,03 \cdot V_i \cdot {}^2C_{\Sigma}(KtO) > {}^{nac}S(ef) \cdot E_{n_2} \cdot E_{\nu\Sigma}(KtO)$.

Розглянемо у кожному із досліджуваних об'ємів V_i сукупну масу аніонів води. Визначимо її як $\dot{m}_{\Sigma}(AnO)=V_i \cdot {}^2C_{\Sigma}(AnO)$, де ${}^2C_{\Sigma}(AnO)$ є сукупною концентрацією основних аніонів. Тоді маса катіонів і аніонів $\dot{m}_{\Sigma}(KtO+AnO)$ у об'ємі V_i визначатиметься, як кількістю катіонів, співвідношенням між їх еквівалентами, так і ємністю поглинача. Значний вплив при цьому буде відігравати і величина ефективного коефіцієнту насиченості ${}^{nac}S(ef)$. При виконанні нерівності $1,03 \cdot V_i \cdot {}^2C_{\Sigma}(KtO) \leq {}^{nac}S(Kt) \cdot E_{n_2} \cdot E_{\nu}(KtO)$ значення $\dot{m}_{\Sigma}(KtO+AnO)$ визначається рівнянням:

$$\dot{m}_{\Sigma}(KtO+AnO) = \dot{m}_{\Sigma}(H+AnO) = 1,03 \cdot V_i \cdot [{}^2C_{\Sigma}(H) + {}^2C_{\Sigma}(AnO)] \tag{14}$$

Визначимо величини концентрацій ${}^2C_{\Sigma}(KtO)$ і ${}^2C_{\Sigma}(AnO)$ як частки загальної концентрації солей ${}^2C_{\Sigma}(KtO+AnO) = ({}^2C_{\Sigma}(KtO) + {}^2C_{\Sigma}(AnO))$. Для цього, як і раніше, введемо часткові коефіцієнти сукупності катіонів – $K_{\Sigma KtO}$ і аніонів – $K_{\Sigma AnO}$, які можна визначити як співвідношення:

$$K_{\Sigma KtO} = {}^2C_{\Sigma}(KtO) / {}^2C_{\Sigma}(KtO+AnO), K_{\Sigma AnO} = {}^2C_{\Sigma}(AnO) / {}^2C_{\Sigma}(KtO+AnO). \quad (15)$$

Під час зростання параметру КОП, після досягнення рівноважного стану насичення ІІІ, при виконанні нерівності $1,03 \cdot V_i \cdot K_{\Sigma KtO} \cdot {}^2C_{\Sigma}(KtO+AnO) > {}^{nac}S(Kt) \cdot E_{n2} \cdot E_{\Sigma}(KtO)$, сукупна маса $\dot{m}_{\Sigma}(KtO+AnO)$ буде визначатися наступним співвідношенням:

$$\dot{m}_{\Sigma}(KtO+AnO) = 1,03 \cdot [V_i \cdot {}^2C_{\Sigma}(KtO+AnO) + {}^{nac}(V_i \cdot {}^2C_{\Sigma}(H))] - {}^{nac}S(e\phi) \cdot E_{n2} \cdot E_{\Sigma}(KtO). \quad (16)$$

Співвідношення (14) і (16) справедливі при виконання нерівностей, запис яких, враховуючи (15), для рівняння (14) є $1,03 \cdot K_{KtO} \cdot V_i \cdot {}^2C_{\Sigma}(KtO+AnO) \leq {}^{nac}S(e\phi) \cdot E_{n2} \cdot E_{\Sigma}(KtO)$, а для рівняння (16) – $1,03 \cdot K_{KtO} \cdot V_i \cdot {}^2C_{\Sigma}(KtO+AnO) > {}^{nac}S(e\phi) \cdot E_{n2} \cdot E_{\Sigma}(KtO)$. В одиницях маси вони відображають збереження балансу мас між катіонами та аніонами у об'ємі V_i природної води, катіонами поглинача та у воді після обміну катіонів в двох випадках, до і після насичення ІІІ.

Визначимо координату стану насичення ${}^{nac}КОП$ по вісі параметру КОП, як і раніше, як координату точки перетину двох лінійних прямих, які відповідають рівнянням (14) і (16). Таке значення – ${}^{nac}КОП$, забезпечує тотожність лівих частини рівнянь. Тоді, прирівнявши їх праві частини, з урахуванням формул (15), отримаємо наступне співвідношення:

$${}^{nac}S(e\phi) \cdot E_{n2} \cdot E_{\Sigma}(KtO) = 1,03 \cdot K_{\Sigma KtO} \cdot {}^{nac}[V_i \cdot {}^2C_{\Sigma}(KtO+AnO)]. \quad (17)$$

Аналогічного виду співвідношення може бути записане для випадку аналізу обміну на ІІІ катіонів модельного розчину, який є сумішшю ряду неорганічних солей. В цьому випадку під сумою основних катіонів слід розуміти суму всіх наявних у розчині катіонів, які повинні визначатись по результатам фізико-хімічного аналізу. Коефіцієнт ${}^{nac}S(e\phi)$ буде відображати результат взаємодії з ІІІ лише наявних у розчині катіонів. Коефіцієнт 1,03, який було введено, як компенсацію на обмеження кількісного переліку у складі катіонів, які, зазвичай, визначаються у природних водах, також слід замінити на коефіцієнт, який дорівнює 1,0.

Співвідношення (17), яке відповідає стану насичення ІІІ, сумісно з (15), поєднує між собою ємність поглинача, об'єм досліджуваної води, параметри хімічного складу води і розраховані на їх основі величини, а також ефективний коефіцієнт насиченості ${}^{nac}S(e\phi)$. Його можна застосувати для встановлення величини коефіцієнта ${}^{nac}S(e\phi)$. Для цього слід встановити, відповідно, величину ${}^{nac}V_i$ при варіації об'єму у випадку досліджень природної води, або при варіації концентрації, у випадку модельного розчину, величину ${}^{nac}[{}^2C_{\Sigma}(KtO+AnO)]$. Їх знаходять з даних експерименту при встановленні залежності маси $\dot{m}_{\Sigma}(KtO+AnO)$ від V_i або $[{}^2C_{\Sigma}(KtO+AnO)]$. По експериментальним даним визначаються інтервали варіації об'єму чи концентрації та обмежується протяжність другого інтервалу до величини, яка відповідає значенню коефіцієнта ${}^{nac}L_v$ від 2,0 до 3,0. Далі, провівши апроксимацію експериментальних даних лінійними функціями знаходяться їх рівняння та координати точки перетину. Координата цієї точки по вісі варіації, як показано раніше, буде значенням ${}^{nac}V_i$, або ${}^{nac}[{}^2C_{\Sigma}(KtO+AnO)]$. Кінцевий розрахунок коефіцієнта ${}^{nac}S(e\phi)$ здійснюється з використанням даних аналізу хімічного складу природної води чи модельного розчину та апіорі відомої інформації про ємність ІІІ.

Висновки. Результати роботи дають підстави сформулювати наступні положення:

1 Підхід з позиції принципу збереження балансу мас еквівалента до опису процесу обміну катіонів в завданні їх концентрування, дозволив встановити зв'язок між катіонами в досліджуваній пробі води, катіонами в поглиначеві на основі іоніту КУ 2-8 та у воді після обміну катіонів. Враховано особливості взаємного обміну між катіонами у випадках модельного розчину неорганічної солі і ІІ, або природної води та ІІ. Для цього введено коефіцієнт насиченості іоніту катіоном – ${}^{nac}S(Kt)$, або для природної води – ефективний коефіцієнт насиченості іоніту сумою декількох катіонів – ${}^{nac}S(ef)$. Коефіцієнти є відображенням відмінностей між початковими хімічними показниками розчину чи досліджуваної води в задачі концентрування катіонів, з метою встановлення показників якості та безпечності, та аналогічними показниками випробувального розчину, який використовується при встановленні характеристик іоніту.

2 Розроблений алгоритм та представлені співвідношення зв'язку між технічними характеристиками ІІ, хімічним складом модельного розчину, або компонентами складу природної води з ДЛВ, дають можливість встановлення, відповідно, величин ${}^{nac}S(Kt)$ та ${}^{nac}S(ef)$. При цьому використовуються дані експериментальної залежності сукупної маси катіонів і аніонів у розчині чи воді після обміну катіонів від величини КОП. Координата насичення ${}^{nac}КОП$ визначається координатою точки перетину двох лінійних функцій, рівняння, які можуть бути отримані в результаті апроксимації експериментальних даних. При встановлених величинах ${}^{nac}S(Kt)$ і ${}^{nac}S(ef)$, визначених ємності ІІ та хімічному складі солей в модельному розчині або природній воді, стає можливим розрахунок допустимого об'єму води. Такий об'єм забезпечує коректність дослідження показників якості і безпечності. Дані про коефіцієнти насиченості також є необхідними при розрахунках маси ІІ для випадку фіксованого об'єму води.

3 Цінність роботи для практики полягає не тільки у можливості зменшення величини порогу чутливості МВВ вмісту катіонів у воді за рахунок їх концентрування на ІІ. Робота направлена також на вдосконалення методів атомно-абсорбційного та полум'яно фотометричного аналізу катіонного складу у природних водах. Встановлення допустимого об'єму, коли його перевищення може призвести до спотворення інформації про катіонний склад досліджуваної води забезпечує коректність результату визначення для неї показників якості і безпечності. Одночасно, за рахунок селективних властивостей іоніту, в підготовленій до аналізу пробі можна мінімізувати дію наявних у воді металів першої групи, зокрема катіонів Na і K, випромінювання яких часто створює додаткові труднощі при вимірюванні у воді низьких концентрацій катіонів металів другої та третьої групи. Результати роботи також можуть знайти застосування при розробці систем кондиціонування води. Їх можна використати і в розрахунках систем підготовки води для ряду технологічних процесів промислового виробництва.

Література

- 1 Адаменко О. М. Екологічна безпека збалансування ресурсокористування в Карпатському регіоні. Монографія / О. М. Адаменко, Я. О. Адаменко, Л. М. Архипова та ін. – Івано-Франківськ: Симфонія форте, 2013. – 368 с.
- 2 Активність бета-випромінних радіонуклідів у лічильних зразках водних об'єктів. Методика виконання вимірювань з використанням бета-спектрометрів і програмного забезпечення AKWin. – К.: НВП «АКП», 2003. – 36 с.
- 3 Аппаратура радиационного контроля. Каталог оборудования 2005 / [Под ред. К. Нурлыбаева]. – М.: НПП «Доза», 2005. – 255 с.
- 4 Водоподготовка: Справочник / Под ред. д.т.н., действительного члена Академии промышленной экологии С. Е. Великова. – М.: Аква-Терм, 2007. – 240 с.
- 5 Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена / Ф. Гельферих. Пер. с нем. Под ред. С. М. Черноброва. – М.: Из-во Иностранной литературы, 1962. – 400 с.
- 6 Горев Л. Н. Региональная гидрохимия. Монография / Л. Н. Горев, А. М. Никаноров, В. И. Пелешенко. – К.: Вища шк.. Головное изд-во, 1989. – 280 с.

7 Горєв Л. М. Гідрохімія України: Підручник / Л. М. Горєв, В. І. Пелешенко, В. К. Хільчевський. – К.: Вища шк., 1995. – 307 с.

8 Иониты. Метод определения статической обменной ёмкости. ГОСТ 202565.1 –89, [чинний від 1991-01-01]. – М.:ИПК Издательство стандартов, 2002. – 7 с. (Межгосуд. стандарт).

9 Кокотов Ю. А. Иониты и ионный обмен: Монография / Ю. А. Кокотов. – Л.: Химия, 1980. – 152 с.

10 Крайнов С. Р. Основы геохимии подземных вод. Монография / С. Р. Крайнов, В. М. Швец. – М.: Недра, 1980. – 285 с.

11 Мархол М. Ионообменники в аналитической химии: В 2-х частях, Ч 1. Пер. с англ. – М.: Мир, 1985. – 264 с.

12 Методичні рекомендації для ведення спостережень за радіоактивним забрудненням навколишнього середовища / Під ред.. О. В. Войцеховича та В. В. Канівця – К.: Укр НДГМІ, 2001. – 218 с.

13 Новиков Ю. В. Методы исследования качества воды водоемов/ Ю. В. Новиков, К. О. Ласточкина, З. Н. Болдина. Ред. А. П. Шицковой. – М.: Медицина, 1990. – 400 с.

14 Сінченко В. Г. Про результати моніторингу деяких показників якості і безпечності води з джерел локального водокористування у східних районах Чернівецької області / В. Г. Сінченко, Г. П. Тарасенко, М. М. Тураш, Л. В. Хрикова // Науковий вісник Чернівецького ун –ту: Зб.наук. праць. Чернівці: Чернівецький нац. ун.-т, 2015. – Вип. 762 – 763, Географія, С. 58 – 64.

15 Смолы ионообменные. Катиониты. Технические условия. ГОСТ 20298–74, [чинний від 76-01-01].- М.:ИПК Издательство стандартов, 2003. -- 16 с. (Межгосуд. стандарт)/

16 Спектрометр энергий бета излучения СЕБ-01. Руководство по эксплуатации. – К.: НПП “Атом-Комплекс-Прибор”, 2002. – 43 с.

17 Тугай А. М. Водопостачання: Підручник / А. М. Тугай, В. О. Орлов. – К.: Знання, 2009. – 735 с.

18 Фомін Г. С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник. – 3-е изд., перераб. и доп.- е. – М.: Издательство «Протектор», 2000. – 848 с.

© В. Г. Сінченко

Надійшла до редакції 20 жовтня 2016 р.

*Рецензія: докт. геогр. наук, професор,
завідувач кафедри гідрометеорології та
водних ресурсів Чернівецького національного
університету ім. Ю. Федьковича
Ю. С. Ющенко*

*Рекомендувала до друку
докт. техн. наук Л. М. Архипова*