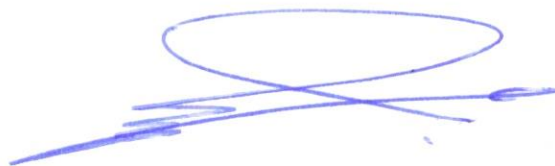


На правах рукописи



СУЛАЙМАН БАССЕЛ

**ХЕМОМЕТРИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОЦЕНКЕ ИОННОГО СОСТАВА
ПРИРОДНЫХ ВОД НА ОСНОВЕ МЕТОДОВ КОНДУКТО-, РЕФРАКТО-
И ДЕНСИМЕТРИИ**

02.00.02—Аналитическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань – 2020

Работа выполнена на кафедре технологии основного органического и нефтехимического синтеза Института нефти, нефтехимии и нанотехнологий федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Научный руководитель: **Николаев Вячеслав Федорович**
доктор химических наук

Официальные оппоненты **Сидельников Артем Викторович**
доктор химических наук, профессор кафедры физической и органической химии ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Уфа

Тарасов Олег Юрьевич
кандидат химических наук, заместитель начальника центра химико-аналитических исследований ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН, г. Казань

Ведущая организация **ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», г. Воронеж**

Защита состоится «24» сентября 2020 г. в 14 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета КФУ.02.01 при ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» по адресу: ул. Кремлевская, 18, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Бутлеровская аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет». Электронная версия автореферата размещена на официальном сайте ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» <http://www.kpfu.ru>. Отзывы на автореферат в двух экземплярах просим отправлять по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», отдел аттестации научно-педагогических кадров.

Автореферат разослан «___» _____ 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета КФУ.02.01,
кандидат химических наук, доцент



Л.С. Якимова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования.

Существующий комплекс лабораторных аналитических методов (капиллярный электрофорез, ионная хроматография, титриметрия и др.) позволяет с достаточно высокой точностью определять содержание как макро-, так и микроионных составляющих природных вод. В то же время портативные использование гидрохимических анализаторов, мониторинговых буёв и глубинных зондов не позволяет оценивать состав вод по основным ионам, что связано со сложностью миниатюризации приборного обеспечения методов контроля качества вод, рекомендованных действующими стандартами. Возможности портативных анализаторов, как правило, ограничиваются отслеживанием таких химических и физико-химических показателей вод как водородный показатель (рН), окислительно-восстановительный потенциал (Eh), растворенный кислород, плотность, общее солесодержание (TDS). Одной из актуальных задач аналитической химии является разработка экспресс-методов оценки основной гидрохимической характеристики природных вод - ионного состава с получением результата непосредственно на водном объекте.

Как известно, самостоятельное использование используемых в данной работе интегральных физических методов (кондуктометрия, рефрактометрия, денсиметрия) позволяет оценивать лишь общую минерализацию (TDS). Как показано в данной работе сочетание данных кондуктометрии природных вод со стохастическими уравнениями, отражающими изменения межионных корреляций в зависимости от величины удельной электропроводности, позволяет существенно расширить ее аналитические возможности, а комплексирование в одном анализаторе кондуктометрического, рефрактометрического и денсиметрического сенсоров позволяет дополнительно повысить достоверность таких аналитических оценок. Минеральный состав природных вод по основным шести ионам Ca^{2+} , Na^+/K^+ , Mg^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- широко используется в исследованиях поверхностных, морских, океанических и подземных вод, в определении генезиса природной воды, при определении типа вод в рамках различных классификаций (Палмер, Сулин, Алекин и др.), в мониторинге состояния нефтегазовых месторождений с целью контроля изменений гидрохимического фона в ходе их разработки. Из этого вытекают основные требования, которым должны удовлетворять портативные гидрохимические анализаторы и методы анализа, используемые в них, в частности, методы должны позволять оценивать состав вод по основным ионным составляющим Ca^{2+} , Na^+/K^+ , Mg^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- . На долю этих шести основных ионов приходится, как правило, 95-98% эквивалент-процентов всех ионов. Внедрение кондукто-рефракто-денсиметрических зондов позволит обеспечить автоматическую передачу химико-аналитической информации об ионном составе вод в режиме реального времени.

Как показано в работе, на основе рефракто-денсиметрии может быть

предложен дополнительный критерий оценки общей загрязненности природных вод органическими примесями. На очистных станциях обычно в сутки выполняется до 600 анализов. Небольшие очистные сооружения, не имеющие соответствующих специалистов и оборудования, обслуживаются базовыми лабораториями, куда доставляются консервированные пробы воды, а результаты сообщаются по линиям связи. Одна из задач автоматизации - выполнение хотя бы части аналитической работы автоматически действующими приборами.

Проблема аналитического контроля любого процесса, например предприятия, отрасли промышленности, всегда обусловлена принципиальными особенностями исследуемой системы. Представления о сущности изучаемого объекта определяют объем и структуру аналитического контроля: минимально необходимый ассортимент определяемых показателей; требования к чувствительности и точности рекомендуемых методов, способов, местам и периодичности отбора проб для анализа; характеру обработки получаемой аналитической информации. Такой подход актуален и полностью применим по отношению к изучению состава и к контролю качества как природных, так и сточных вод. Вследствие огромной протяженности гидрографической сети нашей страны, огромного числа водопользователей различного характера (коммунальные, промышленные, сельскохозяйственные, рыбохозяйственные предприятия), значительного числа минеральных и органических компонентов, содержащихся в природных водах (являющихся и средой обитания гидробионтов) скрупулезный аналитический подход к контролю качества вод имеет особо важное значение. Это определяет целесообразность попыток совершенствования методов аналитической химии вод как научной проблемы, исходя из особенностей воды как компонента биосферы и объекта человеческой деятельности. Привлечение интегральных физико-химических методов к исследованию минерального состава природных вод в совокупности с разработанным методическим обеспечением и с математическим методом визуализации химико-аналитической информации позволяют легко распространить полученные результаты на анализ самых различных водных объектов окружающей среды.

Степень разработанности темы исследования.

Кондуктометрия является традиционным физико-химическим методом, используемым в аналитической химии для оценки общей минерализации природных вод (TDS). Как показано в работе комплексирование её в одном гидрохимическом анализаторе с такими физическими методами как рефрактометрия и денсиметрия может существенно повысить достоверность аналитико-стохастических оценок ионного состава природных вод.

Цель работы: заключалась в

- разработке хеометрического (аналитико-стохастического) подхода к экспресс-оценке минерального состава природных вод по основным ионам на основе кондуктометрии при привлечении данных рефрактометрии и денсиметрии с использованием новых хеометрических приемов трансформации, выделения, преобразования и интерпретации аналитических сигналов;

- установлении корреляционных связей между аналитическими сигналами природных вод - удельной электропроводностью EC , показателем преломления n_D^{20} , плотностью d^{20} и их ионным составом Ca^{2+} , Na^+/K^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- ;

- разработке способа визуализации аналитических данных по ионному составу путем компрессии треугольников катионного и анионного состава и создание континуальной шкалы природных вод;

- разработке методического обеспечения для портативных (полевых) гидрохимических экспресс-анализаторов, мониторинговых буёв и глубинных зондов, снабженных кондукто-, рефракто- и денсиметрическими сенсорами.

Достижение поставленной цели требует решения следующих **задач**:

1. Формирование банка данных стохастической информации по соответствию трех экспериментальных аналитических сигналов конкретному ионному составу природных вод.
2. Установление взаимосвязи измеряемых аналитических сигналов природных вод – удельной электропроводности, показателя преломления и плотности с ионным составом.
3. Выявление устойчивых парных стохастических взаимосвязей содержания основных ионов и групп ионов природных вод с удельной электропроводностью.
4. Разработка кондукто-стохастического метода оценки состава природных вод по основным ионам.
5. Выбор оптимального способа компрессии химико-аналитической информации об ионном составе вод, представленной треугольниками Гиббса-Розебома катионного и анионного состава, с целью создания численной континуальной шкалы природных вод.
6. Разработка алгоритма цветовой визуализации компримированной химико-аналитической информации о минеральном составе вод через цветовые модели $RGB(Red/Green/Blue)$ и $HSV(B)$ ($Hue/Saturation/Value(Brightness)$) для использования ее в гидрохимическом картографировании водных объектов.

Научная новизна работы.

Впервые для оценки ионного состава природных вод показана возможность совмещения аналитически детерминированной кондуктометрической информации со стохастическими межйонными коррелятивами, представленными избыточной системой 15 нелинейных уравнений.

Развит хемометрический прием трансформации первично измеряемых аналитических сигналов (показатель преломления, плотность) в двумерные идентификационные карты Куртца-Эйкмана с последующим преобразованием их декартовых координат в полярные координаты и использованием последних как информационно емких аналитических маркеров состава природных вод.

Установлены функциональные взаимосвязи аналитических сигналов - удельной электропроводности, показателя преломления и плотности природных вод с их ионным составом.

Предложен факультативный рефракто-денсиметрический критерий оценки загрязненности природных вод органическими примесями.

Впервые предложена цифровая континуальная круговая шкала ионного состава природных вод (гидрохимический циферблат), совместимая с цветовыми моделями *RGB* и *HSV(B)* и повышающая информативность цветового картографирования водных объектов.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Разработанный хемометрический (аналитико-стохастический) подход к оценке ионного состава вод может быть положен в основу методического обеспечения для портативных гидрохимических анализаторов, глубинных зондов и мониторинговых буёв, снабженных кондуктометрическим, рефрактометрическим и денсиметрическим сенсорами.

Предложенный аналитический подход может найти свое применение в мониторинге состояния нефтегазовых месторождений с целью контроля изменений гидрохимического фона в ходе их разработки, позволяя автоматизировать передачу информации в режиме реального времени с кустовой площадки на пункт управления, что, в свою очередь, позволит использовать этот метод в новой инновационной технологии «Умное месторождение» (“SmartField”) для сопровождения разработки нефтегазовых месторождений.

Впервые для характеристики ионного состава природных вод предложена цифровая континуальная круговая шкала (гидрохимический циферблат), позволяющая упростить коммуникацию аналитиков, гидрохимиков, гидрологов и геологов при оценке принадлежности природных вод к тому или иному диапазону шкалы посредством одного интегрального показателя.

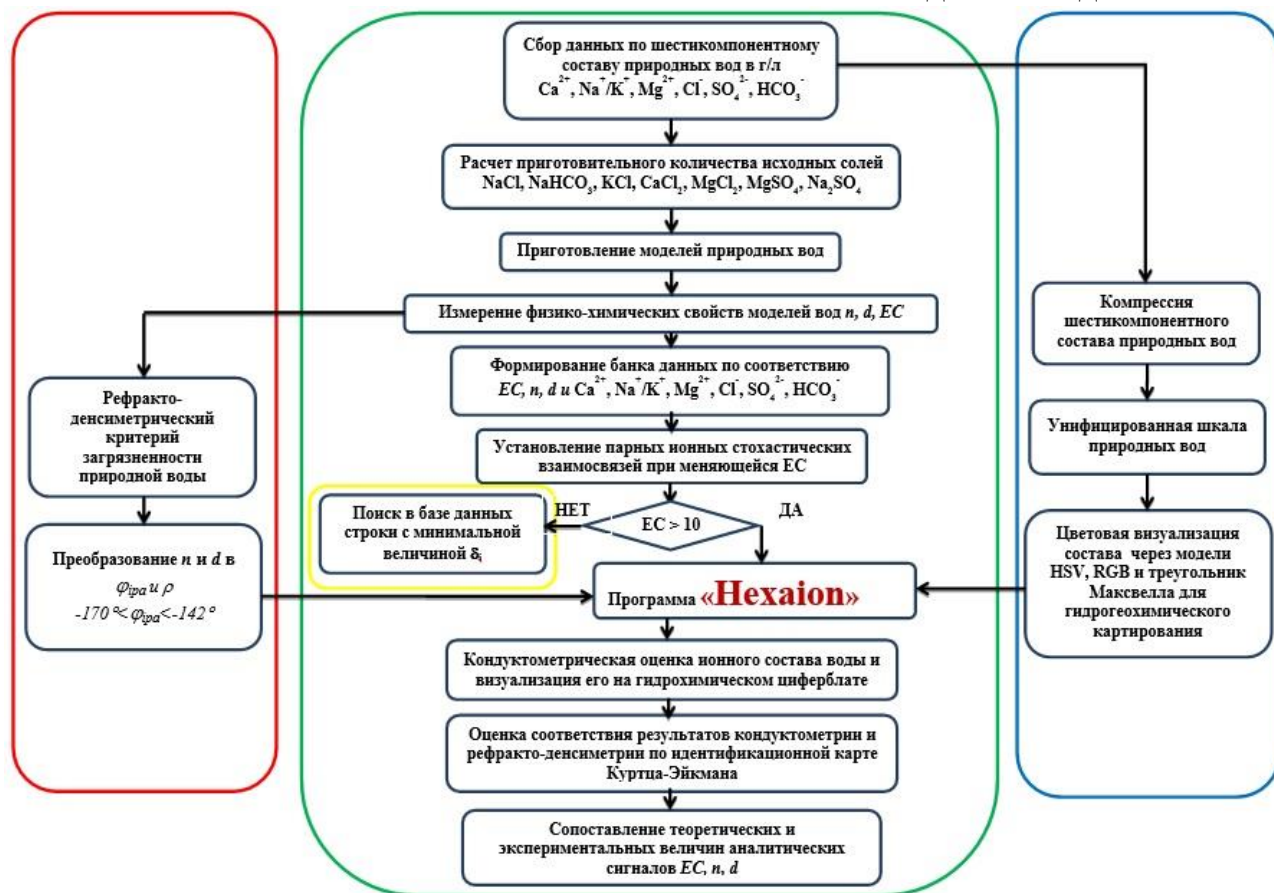
Разработанный метод компрессии химико-аналитической информации и ее цветовой визуализации может быть использован в построении цветowych гидрогеохимических карт для установления гидродинамических связей между пластами, водными горизонтами, нагнетательными и добывающими скважинами.

Положения, выносимые на защиту:

1. Установлены устойчивые парные стохастические взаимосвязи содержания основных ионов и групп ионов природных вод при вариации удельной электропроводности.
2. Показана возможность оценки ионного состава природных вод с удельной электропроводностью более 10 мСм/см (более 5 г/л) кондукто-стохастическим методом путем решения системы уравнений, состоящей из 15 уравнений, полученных на основе статистического анализа парных межионных корреляций для 500 природных вод при различной удельной электропроводности.
3. Предложен способ контроля результатов кондукто-стохастической оценки ионного состава вод по их соответствию данным рефракто-денсиметрии на идентификационной карте Куртца-Эйкмана.
4. На основе данных по ионному составу вод, трансформированному в солевой состав, разработан общий метод расчета аналитических сигналов природных вод - удельной электропроводности (до 210 мСм/см), плотности и показателя преломления, пригодный для контроля правильности оценки ионного состава.
5. Предложен факультативный рефракто-денсиметрический критерий общей загрязненности природных вод органическими примесями.
6. Предложен оптимальный способ компрессии химико-аналитической информации о составе вод, представленном катионным и анионным треугольниками Гиббса-Розебома, с использованием которого разработана унифицированная шкала ионного состава природных вод.
7. Разработан алгоритм цветовой визуализации компримированной химико-аналитической информации о шестикомпонентном составе вод посредством цветowych моделей *RGB(Red/Green/Blue)* и *HSV(B) (Hue/Saturation/Value(Brightness))* для цветового гидрохимического картографирования водных объектов (площадные/региональные гидрохимические карты, карты стратиграфических/глубинных разрезов).

Методология и методы исследования.

Блок-схема основных этапов и использованных методов исследования



Степень достоверности и апробация работы.

Достоверность результатов проведенных кондуктометрических, рефрактометрических и денсиметрических исследований образцов и моделей природных вод и сделанных на их основе выводов подтверждена широким сопоставлением данных собственного эксперимента с данными по составу природных вод, полученными другими современными методами (потенциометрия, ионная хроматография, титриметрические методы, аргентометрия, комплексонометрия, капиллярный электрофорез и др.

Апробация работы.

Результаты исследования по теме диссертационной работы были представлены в виде докладов на всероссийских и международных конференциях: Третьем съезде аналитиков России, 8-13 октября. 2017 г., г. Москва, Научно-практической конференции «Научное приборостроение - современное состояние и перспективы развития» г. Москва (15-16 ноября 2016), III Всероссийской молодежной конференции Достижения молодых ученых: химические науки (г. Уфа, 16-19 мая 2018 г.), Научно-технической конференции РФФИ «ФЭН» АН РТ, г. Казань (2018), Международной научно-

практической конференции молодых ученых «Энергия молодежи для нефтегазовой индустрии» (г. Альметьевск: АГНИ. 2016), III Международной конференции «Современные решения научных и производственных задач в химии и нефтехимии» г. Казань (2018). Автор за работу по экспресс-методу оценки ионного состава природных вод отмечен званием лауреата конкурса «50 лучших инновационных идей для Республики Татарстан» (2019 г).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 11 работ, в том числе 4 статьи в журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией и 7 тезисов докладов в сборниках и трудах международных, всероссийских и региональных научных конференций.

Личный вклад автора состоит в постановке цели исследования и формулировании задач для ее достижения, в поиске, систематизации и анализе литературных данных по теме работы, планировании и выполнении эксперимента и статистической обработке массива данных по минеральному составу природных вод, обсуждении и интерпретации полученных данных, а также в подготовке публикаций и докладов по теме диссертационной работы.

Объем и структура диссертации.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованных библиографических источников и приложений. Она изложена на 111 страницах печатного текста компьютерной верстки, содержит 14 таблиц, 48 рисунков, библиографию из 104 наименований и дополнена 90 страницами приложений. Общий объем составляет 201 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во *введении* раскрыта актуальность темы, определены цели и задачи исследования, сформулированы научная новизна и практическая значимость работы.

В *первой главе* приведен литературный обзор, рассмотрены традиционные аналитические методы определения ионного состава природных вод, их классификация, описаны интегральные физические методы (кондуктометрия, рефрактометрия, денсиметрия), используемые в оценке ионного состава вод, приведен обзор существующих портативных гидрохимических анализаторов и их функциональных характеристик.

Во *второй главе* показаны возможности комплексования кондуктометрии, рефрактометрии и денсиметрии в решении аналитических задач, приведен массив экспериментальных данных по водным растворам индивидуальных солей, присутствующих в природных водах и проведена его обработка с целью последующей разработки способа расчета аналитических сигналов природных вод – удельной электропроводности, показателя преломления и плотности., установлены и описаны стохастические межигонные и межгрупповые ионные корреляции при вариации удельной

электропроводности, описаны возможности аналитического использования идентификационного полярного угла и полярного радиуса, получаемых после преобразования рефракто-денсиметрических координат природных вод, описан алгоритм компьютерной программы «*Hexaion*» (Excel) для расчета ионного состава природных вод.

Для формирования массива данных по природным водам и экспериментального определения их аналитических сигналов (электропроводность, показатель преломления, плотность) использованы литературные данные по ионному составу около 500 образцов вод, в которые вошли озерные, речные, морские и океанические воды, а также пластовые воды нефтяных месторождений. Преобразование ионного состава вод, выраженного в г/л, проводилось путем решения системы уравнений по ионному материальному балансу. Коэффициенты левой части системы уравнений приведены в табл. 1. Правой частью служили численные величины экспериментальных концентраций ионов, приведенных в столбце «Ионы». При поиске решения системы уравнений на решение накладывалось ограничение на его «неотрицательность».

Таблица 1. Матрица коэффициентов системы уравнений материального баланса (с включением K^+ и KCl)

Коэффициенты

Ионы /соли	$CaCl_2$	$NaHCO_3$	$MgCl_2$	$MgSO_4$	$NaCl$	Na_2SO_4	KCl
Ca^{2+}	0,36113	0	0	0	0	0	0
Na^+	0	0,27366	0	0	0,39337	0,32372	0
K^+	0	0	0	0	0	0	0,52445
Mg^{2+}	0	0	0,25528	0,20193	0	0	0
HCO_3^-	0	0,72634	0	0	0	0	0
SO_4^{2-}	0	0	0	0,79807	0	0,67628	0
Cl^-	0,63887	0	0,74472	0	0,60663	0	0,47555

Решением системы уравнений являлись количества семи безводных солей $CaCl_2$, $NaHCO_3$, $MgCl_2$, $MgSO_4$, $NaCl$, Na_2SO_4 и KCl , которые использовались для приготовления моделей вод. При взятии навесок учитывалась вода в кристаллогидратах $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Соли $Ca(HCO_3)_2$, $Mg(HCO_3)_2$ и $CaSO_4$ в расчете и при приготовлении моделей вод не использовались в силу их малой растворимости.

Для разработки способа расчета аналитических сигналов (удельная электропроводность, показатель преломления, плотность) вод использовался общий принцип, состоящий в том, что принималась аддитивность аналитического сигнала по концентрациям индивидуальных солевых компонентов. При этом использовались полиномы концентрационных

зависимостей удельной электропроводности, показателя преломления и плотности для растворов индивидуальных солей.

Расчет удельной электропроводности:

$$EC_{CALC} = 1,0638 \cdot [EC(w_{CaCl_2}) + EC(w_{NaHCO_3}) + EC(w_{MgCl_2}) + EC(w_{MgSO_4}) + EC(w_{NaCl}) + EC(w_{Na_2SO_4}) + EC(w_{KCl})] = 1,0638 \cdot \sum_{i=1}^n EC(w_{соль})_i \quad (1)$$

где EC_{CALC} – удельная электропроводность природной воды, мСм/см, $EC(w_{соль})_i$ – удельная электропроводность водных растворов индивидуальных солей при их концентрации $(w_{соль})_i$ (г/л), равной «эффективной» концентрации этой соли в природной воде.

На рис. 1 показано соответствие экспериментальных и рассчитанных по предложенному методу удельных электропроводностей.

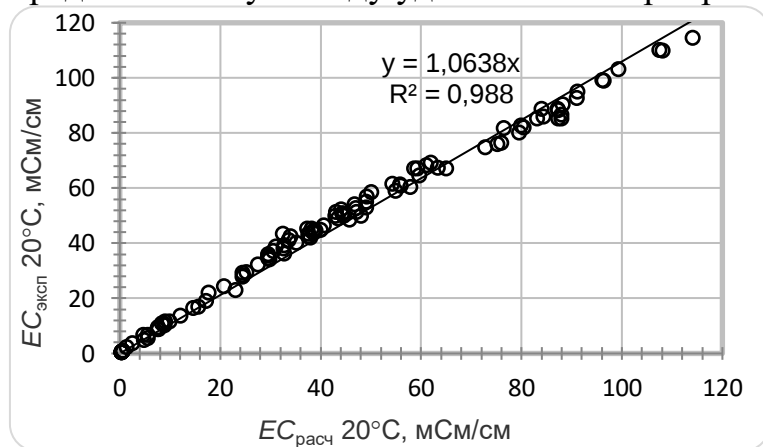


Рис. 1. Соответствие экспериментальных и рассчитанных по предлагаемому методу удельных электропроводностей

Показатель преломления:

$$n_{CALC} = n(w_{CaCl_2}) + n(w_{NaHCO_3}) + n(w_{MgCl_2}) + n(w_{MgSO_4}) + n(w_{NaCl}) + n(w_{Na_2SO_4}) + n(w_{KCl}) - 1,33299 \cdot 6, \quad (2)$$

где 1,33299 – показатель преломления n_D^{20} дистиллированной воды при длине волны источника света $\lambda=589$ нм (желтая линия спектра Na) и 20°C.

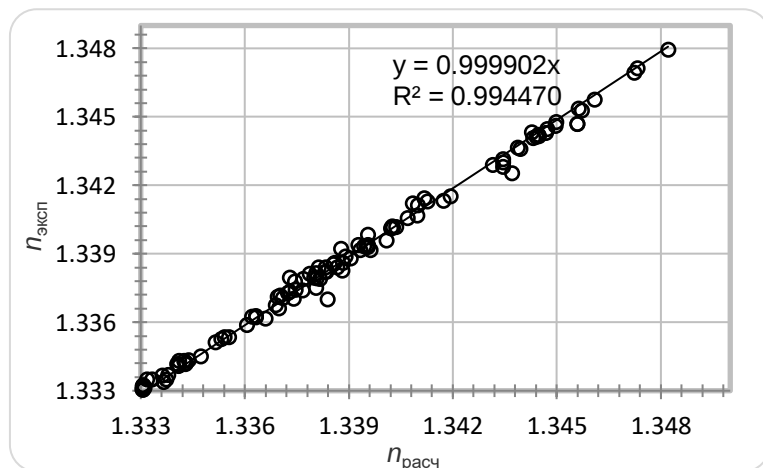


Рис. 2. Соответствие экспериментальных показателей преломления природных вод и показателей преломления, рассчитанных по предлагаемому в работе методу.

Расчет плотности:

$$d_{CALC} = 1,0035 \cdot [d(w_{CaCl_2}) + d(w_{NaHCO_3}) + d(w_{MgCl_2}) + d(w_{MgSO_4}) + d(w_{NaCl}) + d(w_{Na_2SO_4}) + d(w_{KCl}) - 6 \cdot 0,998203] \quad (3)$$

где 0,998203 – плотность d^{20} (г/см³) дистиллированной воды при 20°C.

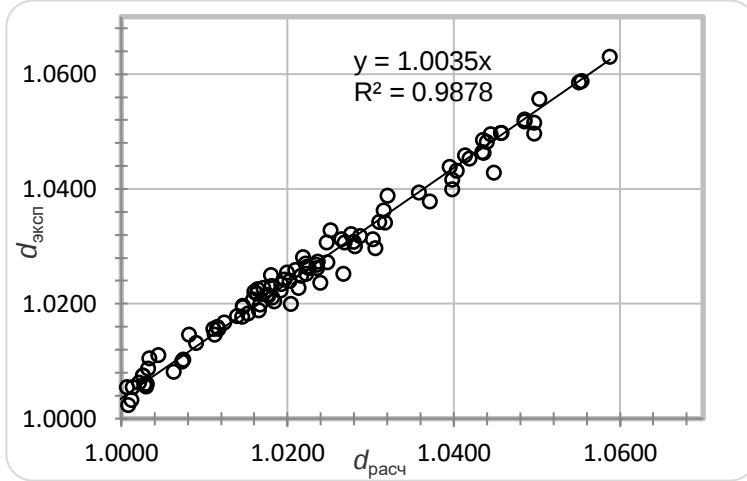


Рис. 3. Соответствие экспериментальных плотностей d^{20} природных вод и плотностей, рассчитанных по предлагаемому в работе методу.

На основе сформированного массива данных по минеральному составу вод и соответствующим им

удельным электропроводностям были установлены стохастические межионные взаимосвязи для вод различной общей минерализации и удельной электропроводности, что позволило перейти от использованных нами ранее нежестких односторонних стохастических неравенств-ограничений вида $[Ion_1^{n\pm}] < f([Ion_2^{m\pm}])$ к стохастическим уравнениям общего вида $[Ion_1^{n\pm}] = f([Ion_2^{m\pm}], EC)$.

На рис. 4-5 показаны графические примеры стохастических межионных взаимосвязей при меняющейся удельной электропроводности для следующих пар ионов и ионных групп: Ca^{2+}/SO_4^{2-} ; Ca^{2+}/HCO_3^- ; Mg^{2+}/HCO_3^- ; Cl^-/HCO_3^- ; Na^+/HCO_3^- ; Mg^{2+}/SO_4^{2-} ; Na^+/Cl^- ; Na^+/SO_4^{2-} ; Ca^{2+}/Cl^- ; Ca^{2+}/Na^+ ; Cl^-/SO_4^{2-} ; Mg^{2+}/Na^+ ; Mg^{2+}/Ca^{2+} ; Mg^{2+}/Cl^- ; $(Ca^{2+} + Mg^{2+})/(HCO_3^- + SO_4^{2-})$. На них же в качестве примера (из 500 образцов) показано положение точки воды Адриатического моря, использованной при проведении расчета

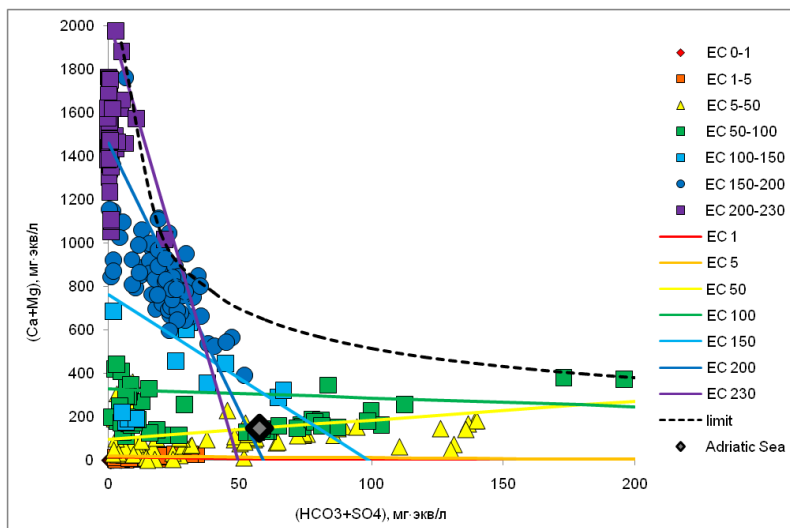


Рис. 4. Стохастическая связь содержания в природных водах суммы катионов кальция и магния от содержания суммы сульфат-аниона и бикарбонат-аниона при вариации удельной электропроводности. Линия - - - limit соответствует неравенству-ограничению $(Ca^{2+} + Mg^{2+}) < f(HCO_3^- + SO_4^{2-})$. Линии

электропроводности рассчитаны по верхнему пределу соответствующего интервала, $\diamond$ - точка воды Адриатического моря.

Стохастическое уравнение взаимосвязи содержания ионов $(Ca+Mg)$ и (HCO_3+SO_4) , графически представленное на рис. 4, имеет вид:

$$(Ca+Mg) = (0,000463881 \cdot EC^2 + 0,0178436 \cdot EC - 0,181662) \cdot ((HCO_3+SO_4) + 0,167075 \cdot EC - 0,0106441 \cdot (HCO_3+SO_4) \cdot EC + 32,2623) + 21,7023$$

$$R\text{-Squared} = 96,3944 \%, \text{ Standard Error of Est.} = 101,763$$

На рис. 4-5 показано положение точки для образца воды Адриатического моря, использованного ниже в качестве примера проведения расчета по кондукто-стохастическому методу (программа «Hexaion»).

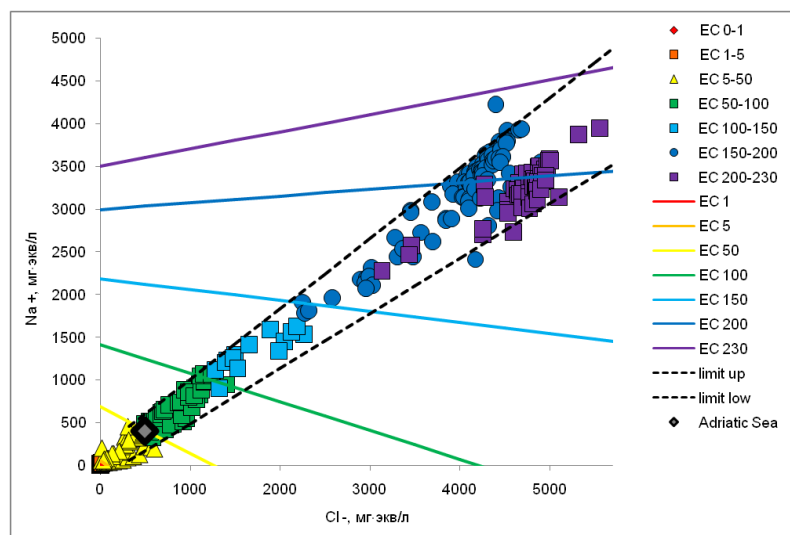


Рис. 5. Стохастическая связь содержания катиона натрия и хлорид-аниона при меняющейся удельной электропроводности. Линии - - - limit соответствуют двум неравенствам-ограничениям $[Na^+]_{UPP} < f_{UPP}([Cl^-])$ и $[Na^+]_{LOW} > f_{LOW}([Cl^-])$, $\diamond$ - точка воды Адриатического моря

Стохастическое уравнение взаимосвязи содержания ионов Na и Cl , графически представленное на рис. 5, имеет вид:

$$Na = (0,00414937 \cdot EC - 0,751342) \cdot (Cl + 1,85658 \cdot EC + 3579,1) + 2685,68$$

$$R\text{-Squared} = 97,9771\%, \text{ Standard Error of Est.} = 203,422$$

Оценка содержания основных ионов вод на основе кондуктометрии и стохастической информации

Для оценки основных ионных компонентов вод использована стохастическая информация (15 уравнений парной ионной взаимосвязи, характеризующихся своими стандартными отклонениями S_i) и удельная электропроводность EC . В качестве дополнительных уравнений и неравенств-ограничений при поиске решения были использованы уравнения зарядового баланса и корреляционное уравнение, по которому на основе экспериментальной удельной электропроводности воды EC (мСм/см) рассчитывалась общая минерализация (мг-экв/л), содержание хлорид-иона, а

также ограничение на неотрицательность получаемого результата. Поиск решения по ионному составу проводился методом взвешенных наименьших квадратов в Excel. В качестве первого приближения использовались нулевые значения искомого решения. Минимизируемым параметром при поиске решения являлась величина θ , рассчитываемая по соотношению (6):

$$\theta = \sum_{k=1}^{14} \left(([Ion1]_{kCALC} - f([Ion2]_{kCALC}; EC_{EXP})) / S_k \right)^2 + \left(([Cl^-]_{CALC} - f(EC_{EXP})) / S_{Cl} \right)^2 + \left(([Ca^{2+}]_{CALC} + [Mg^{2+}]_{CALC} + [Na^+/K^+]_{CALC}) - ([Cl^-]_{CALC} + [SO_4^{2-}]_{CALC} + [HCO_3^-]_{CALC}) \right)^2 + \left(([Ca^{2+}]_{CALC} + [Mg^{2+}]_{CALC} + [Na^+/K^+]_{CALC}) - f(EC_{EXP}) \right) / S_{SUMKat} \right)^2 \quad (6)$$

где $[Ion1]_{kCALC}$, $[Ion2]_{kCALC}$ – расчетные/текущие концентрации ионов 1 и 2 для корреляционного k -уравнения, мг·экв/л, EC_{EXP} – экспериментальная величина удельной электропроводности, мСм/см (20°C), S_k – среднеквадратичная ошибка k -той корреляции.

На рис. 6 показано соответствие содержания ионов в водах, определенного кондукто-стохастическим методом, и содержания соответствующих ионов в водах, определенного другими аналитическими методами и приведенного авторами цитируемых в работе литературных источников.

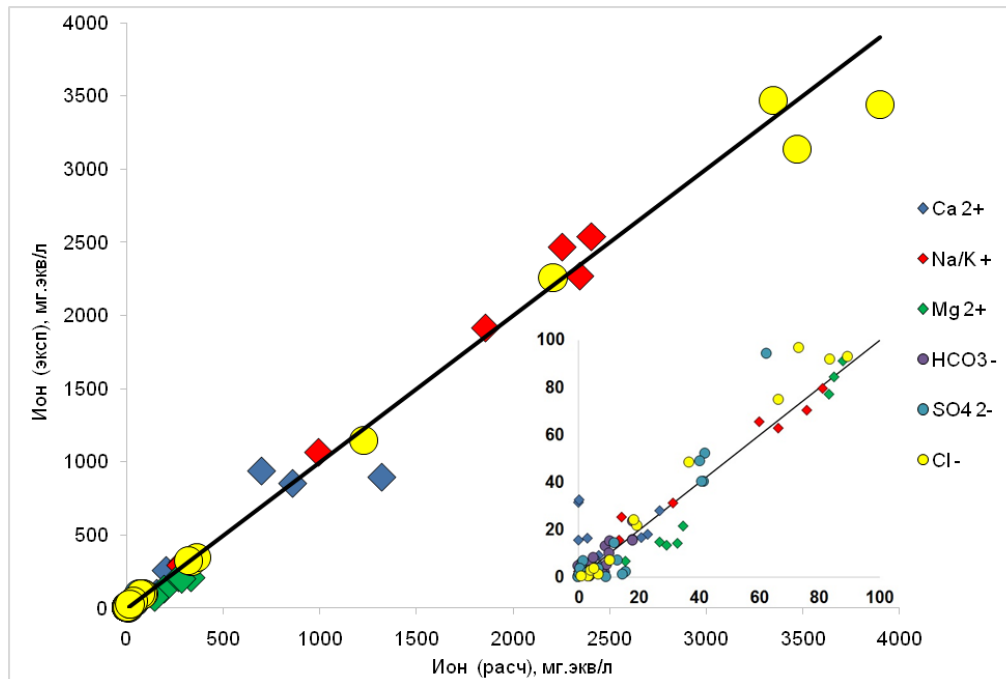


Рис. 6. Соответствие содержания основных ионов природных вод по литературным данным о шестикомпонентном составе (включены в базу данных) и содержанием соответствующих ионов, определенным кондукто-стохастическим методом

Из рис. 6 можно видеть, что отклонения расчетного содержания ионов по кондукто-стохастическому методу от данных по ионному составу минимальны для натрий-иона и хлорид-иона, для остальных 4-х ионов эти отклонения несколько выше и примерно равновелики. Изменение величины относительной погрешности оценки содержания ионов кондукто-стохастическим методом от минерализации природной воды показаны на рис. 7. Относительная погрешность определения содержания ионов (мг·экв/л) нормировалась относительно общей минерализации (мг·экв/л) и рассчитывалась по ур. (7):

$$\delta, \% = 200 \cdot \sqrt{([Ion^{\pm}]_{i,calc} - [Ion^{\pm}]_{i,exp})^2} / \sum_{i=1}^6 [Ion^{\pm}]_{i,exp} \quad (7)$$

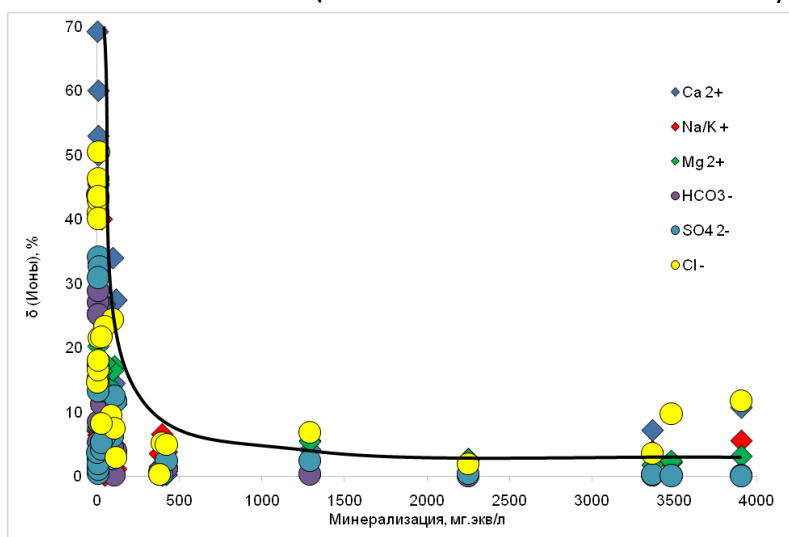


Рис. 7. Относительная погрешность определения содержания ионов от минерализации природных вод (включены в базу данных).

Благодаря таким преобразованиям концентрационные зависимости водных растворов основных солевых компонентов природных вод удалось представить практически параллельными линиями, что упростило визуализацию минерального состава вод на карте. На рис. 8 показана рефракто-денсиметрическая карта индивидуальных солей природных вод, которая может быть использована в количественном анализе.

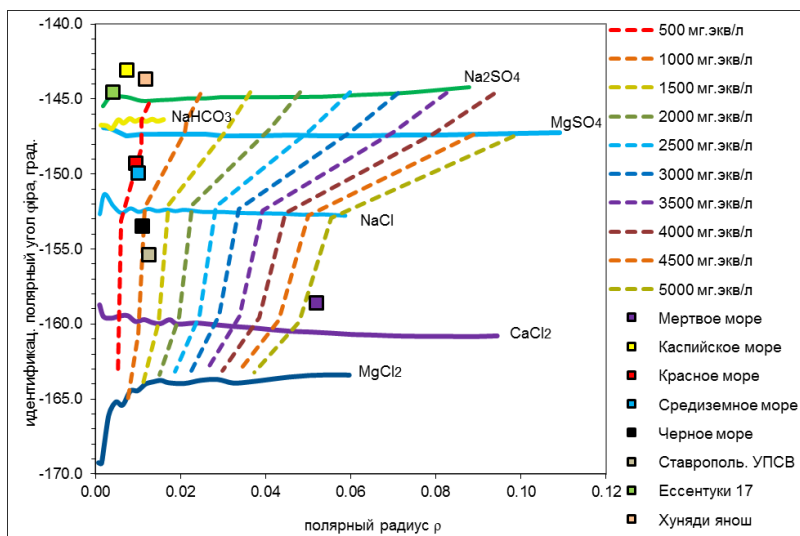


Рис. 8. Рефракто-денсиметрическая идентификационная карта водных растворов основных солей природных вод с нанесенными точками для нескольких образцов.

На рис. 9. показана зависимость идентификационного полярного угла от удельной рефракции солей и приведены пары точек, соответствующие верхнему и нижнему значению угла φ_{IPA} для каждой соли.

Положения точек для гидрокарбонатов кальция и магния были рассчитаны из полученной аналитической зависимости (8):

$$\varphi_{IPA} = -58225,6 \cdot (sR_{E,SALT})^{8,57022} - 145,401 \quad (R=0,968; S=1,26). \quad (8)$$

Используя установленную взаимосвязь (8) удельной рефракции $sR_{E,SALT}$ соли с идентификационным полярным углом φ_{IPA} , получаем уравнение взаимосвязи последнего с ионным составом вод.

Для чего связываем удельную рефракцию $sR_{E,SALT}$ солевого компонента природной воды с ее ионным составом по уравнению (9):

$$sR_{E,SALT} = (sR_{E,Ca} \cdot [Ca^{2+}] + sR_{E,Mg} \cdot [Mg^{2+}] + sR_{E,Na} \cdot [Na^+] + sR_{E,Cl} \cdot [Cl^-] + sR_{E,SO4} \cdot [SO_4^{2-}] + sR_{E,HCO3} \cdot [HCO_3^-]) / \sum_i^6 [Ion^{\pm}]_i, \quad (9)$$

где $[Ion^{\pm}]_i$ - концентрации ионных компонентов вод, выраженные в мг/л или г/л, $\sum_i^6 [Ion^{\pm}]_i$ - общая минерализация воды. Для расчета второй координаты точки ρ была установлена прямо пропорциональная связь полярного радиуса с концентрацией солей, выраженной в мг·экв/л (рис. 10).

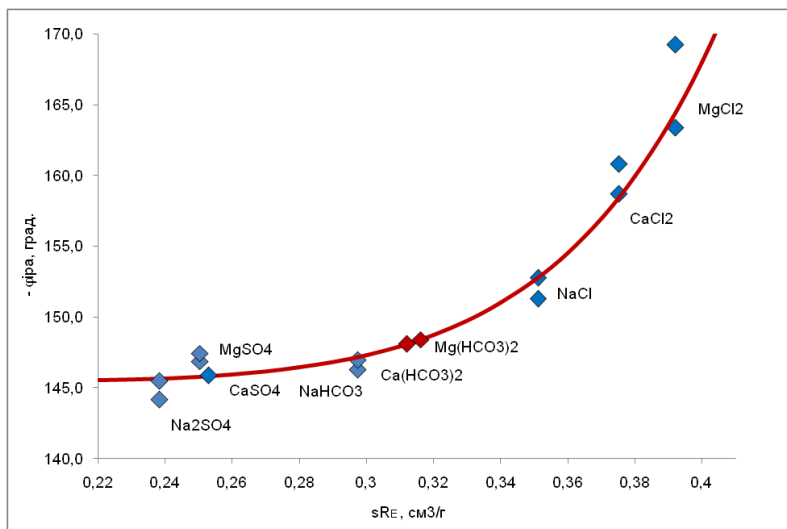
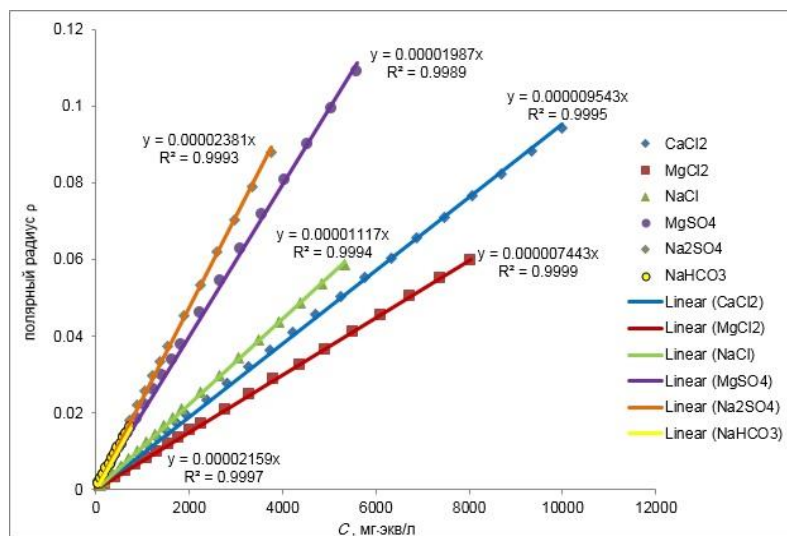


Рис. 9. Зависимость идентификационного полярного угла φ_{IPA} для основных солей природных вод от их удельных рефракций Эйкмана.

Рис. 10. Связь рефракто-денсиметрического полярного радиуса ρ с концентрацией солей в растворе

Полученные линейные корреляции полярного радиуса ρ с концентрациями солей C (мг·экв/л) дают возможность установления простой связи полярного радиуса природных вод с концентрацией в них основных ионов.



Эквивалентные ионные вклады r_{ION} в полярный радиус (табл. 2) были рассчитаны из солевых тангенсов r_{SALT_i} (рис. 10) решением системы 6 линейных уравнений.

Таблица 2. Эквивалентные ионные составляющие r_{ION_i} полярного радиуса ρ

$r_{ION_i} \cdot 10^6$, л/мг·экв					
Ca^{2+}	Na^+	Mg^{2+}	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-
8,667	10,347	6,514	11,242	13,410	0,876

Используя ионные вклады в ρ (табл. 2), выраженные в мг·экв/л, может быть рассчитана вторая координата точки исследуемого образца воды на идентификационной карте (рис. 9).

$$\rho = \sum_{i=1}^6 [Ion^{\pm}]_i \cdot r_{ION_i} \quad (10)$$

Примечательно, что при разбавлении природной минерализованной воды дистиллированной водой полярный радиус ρ будет уменьшаться пропорционально разбавлению, а идентификационный полярный угол φ_{IPA} будет сохранять свое постоянство. При смешении двух природных вод различного состава меняющимися будут обе координаты φ_{IPA} и ρ .

Оценка и визуализация ионного состава природных вод в программе «Hexaion»

Для расчета ионного состава вод по кондукто-стохастическому методу и его визуализации на гидрохимическом циферблате и рефракто-денсиметрической идентификационной карте была разработана программа Hexaion. Листинг панели ввода-вывода показан на рис. 11.

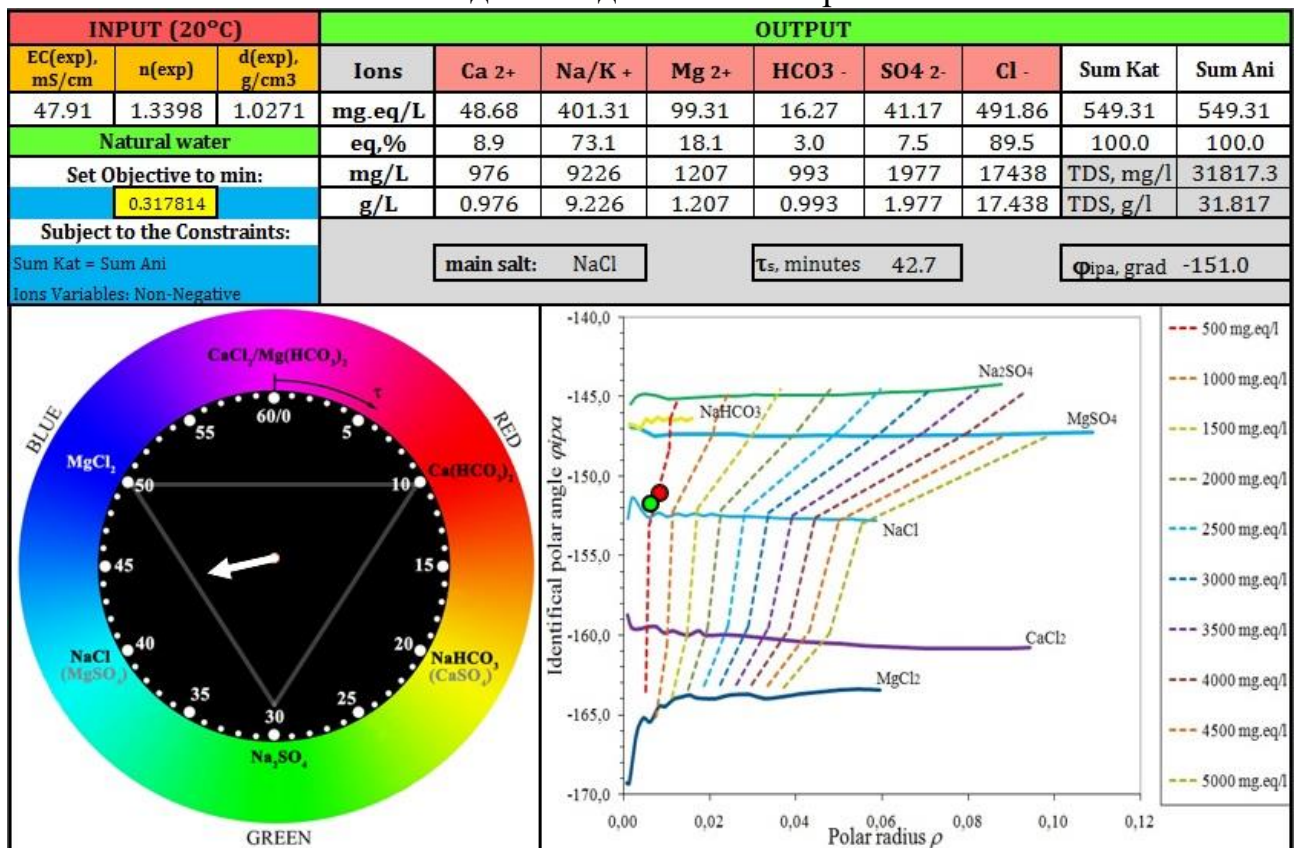


Рис. 11. Листинг панели ввода-вывода программы «Hexaion»

В общем случае при выходе точки исследуемого образца воды за пределы $-170^\circ < \varphi_{IPA} < -142^\circ$ можно предполагать, что в воде содержатся органические или иные примеси, либо измерения аналитических сигналов n_D^{20} и d^{20} ошибочны. Ниже приведена диаграмма соответствия ионного состава воды (экв%), приведенного в литературе, и ионного состава, рассчитанного по программе Нехаion.

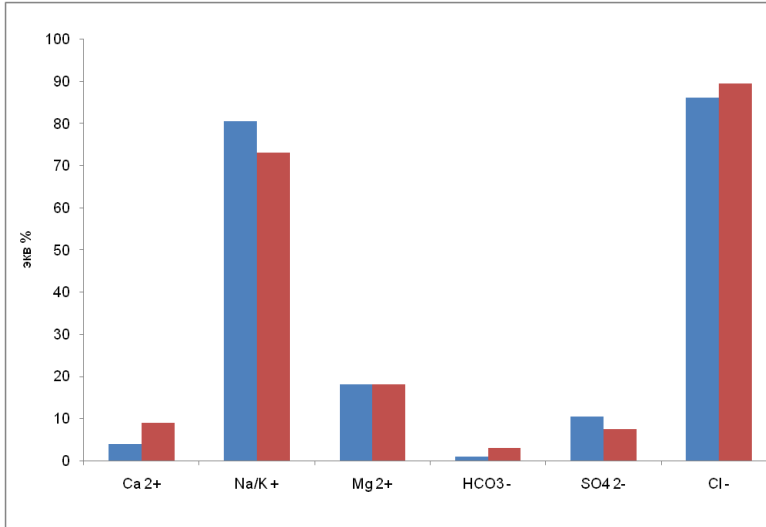
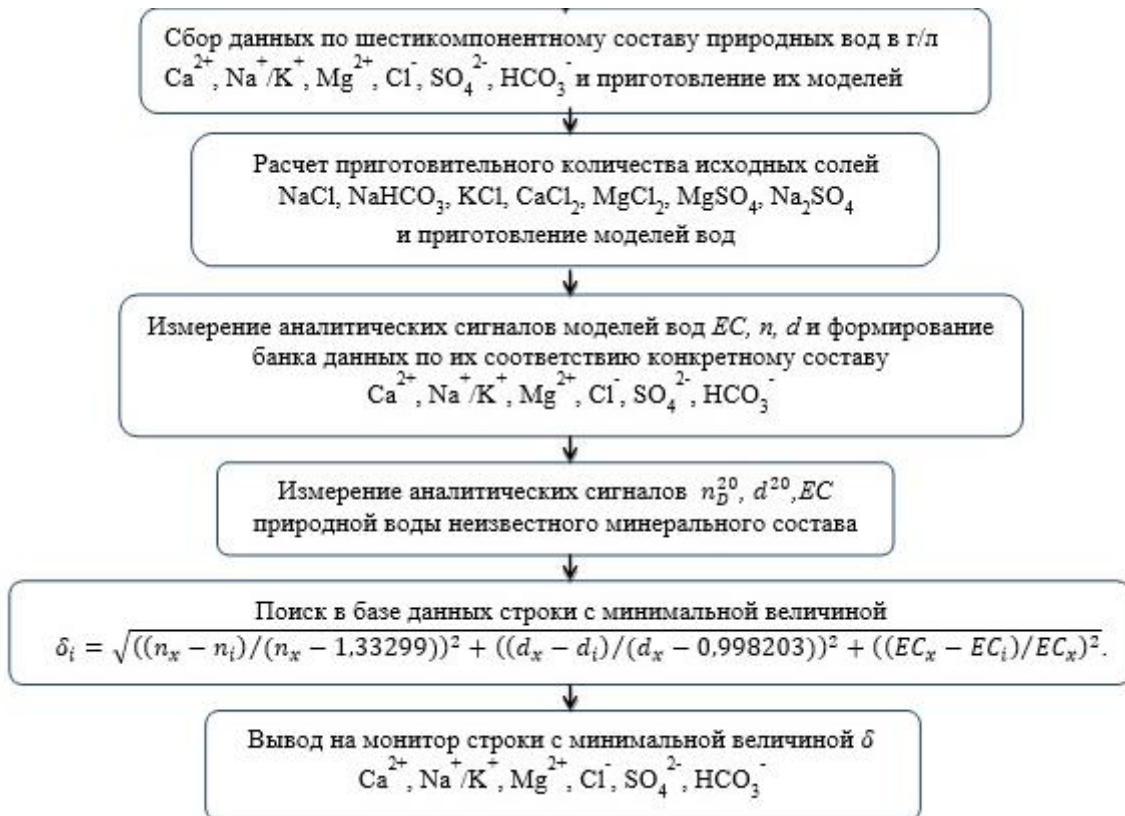


Рис. 12. Диаграмма ионного состава (экв%) воды Адриатического моря по литературным данным работы (синие столбцы) и состава, рассчитанного по программе «Нехаion» с использованием данных по удельной электропроводности (красные столбцы) модели воды.

Рис. 12. Диаграмма ионного состава (экв%) воды Адриатического моря по литературным данным работы (синие столбцы) и состава, рассчитанного по программе «Нехаion» с использованием данных по удельной электропроводности (красные столбцы) модели воды.

Алгоритм поиска ионного состава вод через n , d , EC в базе данных для вод с $EC < 10$ мСм/см



Третья глава посвящена разработке унифицированной континуальной шкалы минерального состава природных вод (гидрохимический циферблат) на основе компрессии данных по основным ионам Ca^{2+} , Na^+/K^+ , Mg^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , приведено обоснование выбранного способа компрессии катионного и анионного треугольников состава Гиббса-Розебома и способ его цветовой визуализации на гидрогеохимических картах с использованием цветовых моделей $HSV(HSB)$ (Hue/Saturation/Value(Brightness)), RGB (Red/Green/Blue) и совмещенного треугольника Гиббса-Максвелла.

Для лучшего восприятия гидрохимической шкалы, последняя была представлена в виде привычного циферблата с шестидесятью делениями и минутной стрелкой, меняющейся длины. Выбор способа совмещения спаренного ионного треугольника со шкалой циферблата диктовался стремлением обеспечить положение малорастворимой в воде соли $Mg(HCO_3)_2$ в начале круговой шкалы (при $\tau_s = 0^\circ$), а соли $CaCl_2$ с максимальной растворимостью в конце шкалы (при $\tau_s = 60^\circ$). Кроме того было желательным, чтобы и остальные соли природных вод располагались на гидрохимическом циферблате при движении от $\tau_s = 0$ ед. по часовой стрелке в соответствии с ростом их растворимости в воде. Проанализировав составы озерных, речных, морских и океанических вод, а также составы пластовых вод нефтяных месторождений, было установлено, что предпочтительным сочетанием вершин катионного и анионного треугольников является вариант Mg^{2+}/Cl^- , Ca^{2+}/HCO_3^- и $(Na^+/K^+)/SO_4^{2-}$, который показан на рис.13. Из рис. 13. можно видеть, что практически все соли (за исключением $Ca(HCO_3)_2$) расположены на гидрохимическом циферблате с ростом своей растворимости в воде

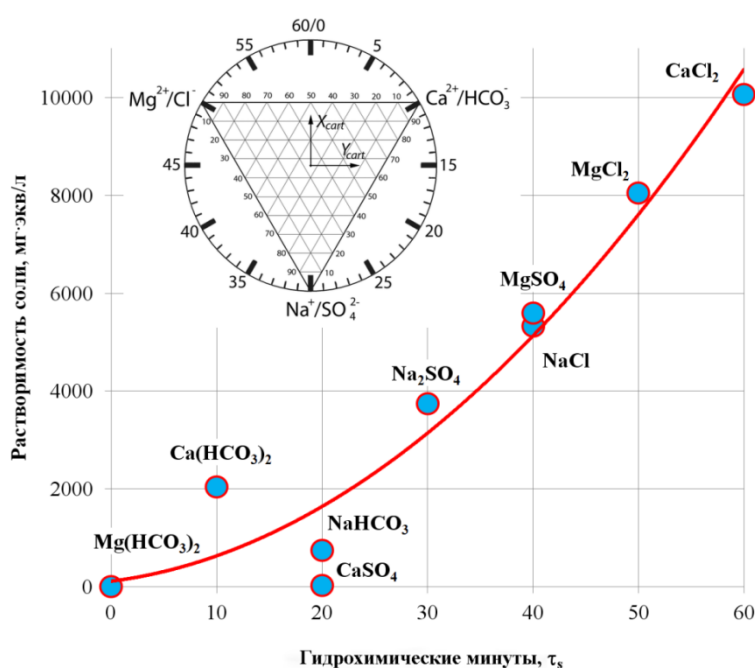


Рис. 13. Взаимосвязь растворимости основных индивидуальных солевых компонентов природных вод с их положением τ_s на гидрохимическом циферблате при выбранном сочетании вершин катионного и анионного треугольников.

Оцифровка компримированных данных по ионному составу природных вод для гидрогеохимического картографирования с использованием цветовых моделей *HSV(HSB)* и *RGB*

Цветовая модель HSV(HSB). Для цветовой визуализации на гидрогеохимических картах изменения минерального состава природных вод использовалась процедура компрессии данных по шестикомпонентному составу, описанная выше, и цветовая модель *HSV(Hue/Saturation/Value(Brightness))*, в которой первая позиция (*Hue*) меняется в интервале $0 \div 360^\circ$, а вторая (*Saturation*) и третья (*Value/Brightness*) позиции – в интервале $0 \div 100\%$. Определенные нами ранее характеристики положения вектора $\bar{\rho}_s$ на гидрохимическом циферблате и позиция *Hue* описывает круговую цветовую шкалу от красного через желтый, зеленый, синий до фиолетового цвета. Естественным представляется, что позиция *Hue* должна быть связана с направлением τ_s суммарного вектора природной воды $\bar{\rho}_s = \bar{\rho}_c + \bar{\rho}_a$ на гидрохимическом циферблате (рис. 14). В простейшем случае, если воды, наносимые на карту, охватывают практически всю шкалу гидрохимического циферблата $\tau_s = 0 \div 60'$, то величина *Hue* может рассчитываться как $Hue = 6 \cdot \tau_s$. Цветовой круг, опоясывающий гидрохимический циферблат, согласно цветовой модели *HSV*, имеет в точке $Hue = 0/360^\circ$ ($\tau_s = 0/60'$) максимум в красной области спектра (палитры). С целью более четкого цветового разделения на гидрохимических картах низко минерализованных озерных и речных вод, лежащих за исключением реки Нил и Хуанхэ в интервале $\tau_s = 5 \div 18'$, и высоко минерализованных морских, океанических вод и пластовых (подземных) вод желателен поворот цветового круга по ходу минутной стрелки на $10'$ относительно циферблата. Такая процедура позволяет все низко минерализованные и пресные воды озер и рек окрасить в цвета теплой части спектра от красного до желтого, а высоко минерализованные морские, океанические и пластовые воды, расположенные в секторе $\tau_s = 35 \div 50'$, окрасить в холодные цвета от синего до фиолетового. Аналитически такой поворот цветового круга относительно циферблата на $10'$ выражается ур.(11):

$$Hue = 6 \cdot \left(\tau - 10 + 60 \cdot ОТБР \left(\frac{60 - \tau}{50} \right) \right), \quad (11)$$

где *ОТБР* – функция Microsoft Office Excel.

Такое десятиминутное смещение цветового круга относительно циферблата обеспечивает сходство окраски вод в модели *HSV(HSB)* с окраской при использовании модели *RGB* (треугольник Максвелла).

В случае, если воды, наносимые на гидрогеохимическую карту, имеют узкий интервал вариации τ_s , цветовая шкала может быть подобрана (рис. 14)

посредством какого-либо линейного преобразования (12):

$$\text{Hue} = \frac{A \cdot (\tau_s - \tau_s^{\min})}{(\tau_s^{\max} - \tau_s^{\min})} + B \quad (12)$$

где A , B – постоянные, выбираемая из интервала $(A+B) \leq 360$, τ_s – направление вектора $\bar{\rho}_s$ образца воды на гидрохимическом циферблате, $\tau_s^{\min}$, $\tau_s^{\max}$ – минимальное и максимальное значение направлений векторов вод. Позиция Saturation с целью обеспечения чистоты и насыщенности цветов приравнивалась максимальному значению $S=100\%$, хотя возможны и иные

варианты. Другой причиной отказа от использования всех трех позиций модели HSV(HSB) является то, что на плоскости карты сложно представить 3-х мерную расшифровку используемых цветовых обозначений.

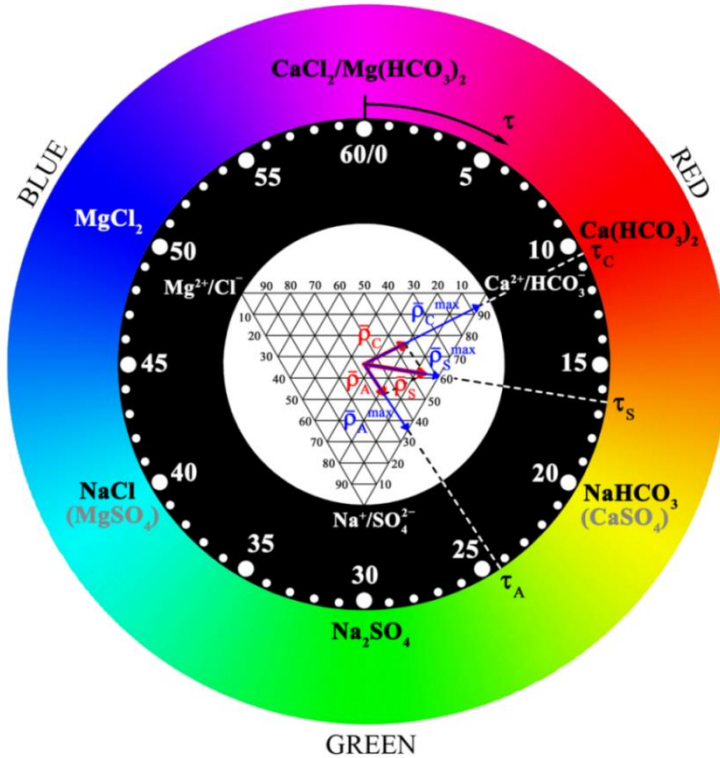


Рис. 14. Гидрохимический циферблат (модель HSV, Hue = $6 \cdot (\tau_s - 10)$) со спаренными треугольниками катионного и анионного состава и графическим примером определения характеристик гидро-химического вектора для воды p . Темзы (Англия).

Позицию Value/Brightness модели HSV(HSB) логично связать с расстоянием точки воды до центра спаренного треугольника ρ . Однако использование этой величины требует ее предварительной нормировки относительно максимальной длины радиуса-вектора $\rho_s^{\max}$ для данного τ_s , т.е. величины $\rho_s / \rho_s^{\max}$, что было использовано в расчете по ур. (13). Во втором варианте (14) расчета величины Value нами использована общая минерализация M_s (мг·экв/л или г/л). Для обеспечения чистоты цвета и его распознаваемости при высоких яркостях нами использовался лишь узкий диапазон Value=50÷80. Ниже приведены три варианта уравнений (13) - (15) для расчета величины Value:

$$\text{Value(Brightness)} = 80 - 30 \cdot \frac{\rho}{\rho_s^{\max}} \quad (13)$$

$$\text{Value(Brightness)} = 80 - 30 \cdot \frac{(M_{Si} - M_s^{\min})}{(M_s^{\max} - M_s^{\min})} \quad (14)$$

В случае необходимости нанесения на гидрохимическую карту вод, значительно различающихся по общей минерализации, вместо ур. (14) можно использовать величину логарифма общей минерализации $\ln M_S$ как в ур. (15):

$$Value(Brightness) = 80 - 30 \cdot \frac{(\ln M_{Si} - \ln M_S^{min})}{(\ln M_S^{max} - \ln M_S^{min})} \quad (15)$$

В примерах, приведенных в работе, при преобразовании состава природных вод в цвет использовались следующие величины позиций для модели HSV (Hue по ур. (11), Saturation = 100%, Value по ур. (15)).

Подход, использованный нами для представления минерального состава вод с использованием величин τ_S и ρ_S в модели HSV, полностью переносим на построение гидрогеохимических карт только катионной или только анионной составляющих вод.

Глава 4 посвящена экспериментальной части работы, включающей описание объектов и методов исследования.

Объекты исследований. В качестве объектов исследования служили образцы природных вод и их модели, приготовленные на основе данных о шестикомпонентном ионном составе, трансформированном в солевой состав.

Материалы и реактивы. Приготовление моделей природных вод, необходимых для определения их аналитических сигналов, проводилось с использованием солей: натрий хлористый, хч, ГОСТ 4233-77, натрий сернокислый б/в, чда, ГОСТ 4166-76; натрий углекислый кислый, чда, ГОСТ 4201-79; кальций хлористый б/в гранулированный, ч, ГОСТ 4460-79; магний сернокислый 7-водный, хч, ГОСТ 4523-77; магний хлористый 6-водный, чда, ГОСТ 4209-77; калий хлористый, хч, ГОСТ 4234-77 с учетом массы кристаллизационной воды в кристаллогидратах.

Измерения показателя преломления n_D^{20} проводились на лабораторном рефрактометре ИРФ-454Б2М и рефрактометре PEN-RI (Атаго, Япония) при 20°C. Электропроводность EC^{20} измерялась при 20°C кондуктометром AZ-8306 (Китай).

Денсиметрические измерения. Плотности d^{20} при приготовлении моделей природных вод определялась при 20°C пикнометрически в мерной колбе объемом 100 мл. Среднеквадратичная ошибка определения плотности составляла 0,0003 г/см³.

Результаты измерения удельных электропроводностей, показателей преломления и плотностей природных вод и моделей природных вод приведены в Приложении 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Выявлены устойчивые парные стохастические взаимосвязи содержания основных ионов природных вод при меняющейся удельной электропроводности.
2. Предложен хемометрический (аналитико-стохастический) способ оценки ионного состава природных вод (Ca^{2+} , Na^+/K^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-) с удельной электропроводностью более 10 мСм/см и минерализацией более 5 г/л на основе решения системы уравнений, полученных на основе статистического анализа парных межйонных корреляций для 500 природных вод как функций удельной электропроводности.
3. Сформирован банк данных по природным водам, включающий для каждого образца три экспериментальных аналитических сигнала и его состав по шести основным ионам, с использованием которого разработан общий метод расчета физико-химических свойств (показатель преломления, удельная электропроводность до 210 мСм/см, плотность) природных вод на основе данных по ионному составу, трансформированному в солевой состав.
4. Предложена унифицированная шкала природных вод, основанная на компрессии данных по их катионному и анионному составу, представленному треугольниками Гиббса-Розебома.
5. Разработаны алгоритм цветовой визуализации компримированной химико-аналитической информации об ионном составе вод посредством цветowych моделей *RGB(Red/Green/Blue)* и *HSV(B)* (*Hue/Saturation/Value(Brightness)*) для гидрохимического картографирования водных объектов и программа «*Hexaion*».
6. Алгоритм хемометрического (аналитико-стохастического) подхода к экспресс-оценке содержания основных ионов природных вод может быть использован в качестве методического обеспечения к портативным гидрохимическим анализаторам.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Статьи в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК:

1. Сулайман Б.Ф., Николаев В.Ф., Султанова Р.Б., Скворцова Г.Ш. Оценка минерального состава природных вод кондукто-стохастическим методом // Аналитика. – 2019. – Т. 9. – № 5. – С. 388-393.
2. Сулайман Б., Николаев В.Ф. Метод расчета аналитических сигналов природных вод - удельной электропроводности, показателя преломления и плотности на основе данных по содержанию основных солевых компонентов // Вестн. технол. ун-та. – 2019. – Т. 22. – № 9. – С. 28-31.
3. Николаев В.Ф., Фосс Л.Е., Сулайман Б.Ф., Агыбай А.Б., Тимиргалиева А.Х., Султанова Р.Б. Унифицированная шкала природных вод // Георесурсы.– 2018. – Т. 20. – № 2. – С. 58-66.
4. В.Ф. Николаев, О.О. Колоненкова, Б.Ф. Сулайман, З.Р. Дильмухаметова, Н.Д. Залалытдинова, Д.Р. Ханова. Идентификационные карты куртца-лорентца

в хемометрике водных растворов, органических жидкостей, жидких пищевых продуктов и биологических жидкостей: полярные координаты // Вестн. технол. ун-та. – 2020. Т. 23. – № 4. – С. 81-86.

Материалы научных конференций:

5. **Сулайман Б.Ф.**, Тимиргалиева А.Х., Агыбай А.Б., Фосс Л.Е., Султанова Р.Б., Николаев В.Ф. Цветовая визуализация состава природных вод для гидрогеохимического картографирования // Тезисы докладов Третьего съезда аналитиков России, 8-13 октября. 2017. Москва: ГЕОХИ РАН, 2017. – С. 252.
6. Николаев В.Ф., **Сулайман Б.**, Тимиргалиева А.Х., Ханова Д.Р., Ильясов Р.А., Яшина А.В., Хазиева А.М., Агыбай А.Б., Султанова Р.Б. Алгоритмы анализа группового состава и визуальной идентификации технических жидкостей, моторных топлив и природных вод для портативных экспресс-анализаторов и смартфонов с рефрактометрическим и денсиметрическим сенсорами // Науч.-практ. конф. «Научное приборостроение – современное состояние и перспективы развития». Сб. мат. Москва: Богородский печатник, 2016. – С. 112- 113.
7. Николаев В.Ф., Минеев А.Э., Шарафутдинова Н.Д., Колоненкова О.О., **Сулайман Б.**, Сафиулина А.Г. Метод контроля протекания химико-технологических процессов нефтехимии, нефтепереработки и компаундирования моторных топлив на основе рефракто-и денсиметрии // Сборник докладов Научно-технической конференции РФФИ -РТ. Казань: АН РТ, 2018. – С. 386-390.
8. **Сулайман Б.Ф.**, Агыбай А.Б., Николаев В.Ф. Алгоритм рефракто-кондуктометрического метода определения шестикомпонентного минерального состава природных вод для портативных/полевых гидрохимических анализаторов // Тезисы III Всероссийской молодежной конференции (г. Уфа, 16-19 мая 2018 г.) Достижения молодых ученых: химические науки. Уфа: РИЦ БашГУ, 2018. – С. 298-300.
9. А.Х. Тимиргалиева, **Б. Сулайман**, В.Ф. Николаев, Р.Б. Султанова. Контроль состава попутных вод при разработке нефтяных месторождений // - Международная научно-практическая конференция молодых ученых «Энергия молодежи для нефтегазовой индустрии». Альметьевск: АГНИ, 2016. – С. 21-23.
10. Агыбай А.Б., **Сулайман Б.Ф.**, Николаев В.Ф. Мониторинг и цветовая визуализация состава пластовых флюидов нефтегазовых месторождений на основе SARA-анализа нефтей и шестикомпонентного состава пластовых вод // III Международная конференция «Современные решения научных и производственных задач в химии и нефтехимии» сб. мат. международной конференции. Казань: КНИТУ, РИЦ «Школа», 2018. – С. 21-25.
11. Агыбай А.Б., **Сулайман Б.**, Николаев В.Ф., Султанова Р.Б. Мониторинг и цветовая визуализация на петрогеохимических картах месторождений состава нефтей на основе их SARA-анализа // Жить в XXI веке. Казань: КНИТУ, 2019. – С. 21-23.