

## Лабораторная работа

### Определение величины общей жесткости

Различают следующие виды жесткости.

*Общая жесткость.* Определяется суммарной концентрацией ионов кальция и магния. Представляет собой сумму карбонатной (временной) и некарбонатной (постоянной) жесткости.

*Карбонатная жесткость.* Обусловлена наличием в воде гидрокарбонатов и карбонатов (при  $pH > 8,3$ ) кальция и магния. Данный тип жесткости почти полностью устраняется при кипячении воды и поэтому называется *временной жесткостью*. При нагреве воды гидрокарбонаты распадаются с образованием угольной кислоты и выпадением в осадок карбоната кальция и гидроксида магния.

*Некарбонатная жесткость.* Обусловлена присутствием кальциевых и магниевых солей сильных кислот (серной, азотной, соляной) и при кипячении не устраняется (постоянная жесткость).

В ряде случаев, когда в природной воде присутствует в значительных количествах стронций, что характерно для севера России, его необходимо учитывать в составе жесткости.

В мировой практике **используется несколько единиц измерения жесткости**, все они определенным образом соотносятся друг с другом. В России Госстандартом в качестве единицы жесткости воды установлен моль на кубический метр (моль/м<sup>3</sup>).

Кроме этого в зарубежных странах широко используются такие единицы жесткости, как немецкий градус (d°, dН), французский градус (f°), американский градус, ppm CaCO<sub>3</sub>.

Соотношение этих единиц жесткости представлено в таблице 5.

Таблица 5

Соотношение единиц жесткости

моль/дм <sup>3</sup>	Немецкий Французский		Американский град	Английский ppm (мг/дм <sup>3</sup> ) CaCO <sub>3</sub>	
	град, Н°	град, t°		град	град
1,000	2,804	5,005	50,050	3,51	50,050

Примечание:

Один немецкий градус Н° соответствует 10 мг/дм<sup>3</sup>СаО или 17,86 мг/дм<sup>3</sup> СаСО<sub>3</sub>, или 15,1 мг/дм<sup>3</sup> MgCO<sub>3</sub> в воде.

Один французский градус t° соответствует 10 мг/дм<sup>3</sup> СаСО<sub>3</sub>.

Один американский градус соответствует 1 мг/дм<sup>3</sup> СаСО<sub>3</sub>.

Один английский градус = 1 гран/галлон воды, т.е. 0,0648 г СаСО<sub>3</sub>/4,546дм<sup>3</sup>, что соответствует 14,29 мг/дм<sup>3</sup> СаСО<sub>3</sub>.

*Происхождение жесткости.* Ионы кальция (Са<sup>2+</sup>) и магния (Mg<sup>2+</sup>), а также других щелочноземельных металлов, обуславливающих жесткость, присутствуют во всех минерализованных водах. Их источником являются природные залежи известняков, гипса и доломитов. Ионы кальция и магния поступают в воду в результате взаимодействия растворенного диоксида углерода с минералами и при других процессах растворения и химического выветривания горных пород. Источником этих ионов могут служить также микробиологические процессы, протекающие в почвах на площади водосбора, в донных отложениях, а также сточные воды различных предприятий.

Общепринятым способом определения общей жесткости воды является комплексометрический с помощью трилона Б – двухзамещенной натриевой соли этилендиаминотетрауксусной кислоты. Этот способ основан на свойстве трилона Б образовывать с катионами некоторых двух- и трехвалентных металлов (кальцием, магнием, медью, двух- и трехвалентным железом, марганцем, никелем, кадмием, алюминием) растворимые в воде комплексы и таким образом выводить их из ионного состояния.

При этом образуется прочное комплексное соединение с тремя пятичленными кольцами за счет замещения металлом атомов водорода карбоксильных групп и связывания металла координационно с азотом. Комплексы с трилоном Б обладают различной прочностью и образуются при различных для каждого катиона значениях рН. Если в раствор, содержащий ионы одного из вышеупомянутых металлов, ввести индикатор, дающий непрочное цветное соединение с ионами этого металла, то при добавлении трилона Б к такому окрашенному раствору в эквивалентной точке произойдет изменение окраски.

Трилонометрическое определение каждого иона производят при том значении рН, при котором этот ион образует с трилоном Б более прочное соединение, чем

с индикатором. Ионы кальция и магния определяют при рН выше 9, железа при рН 1,2, меди при рН от 3,5 до 12. В качестве индикатора для определения ионов кальция и магния используется преимущественно хромовый черный (эриохром черный Т), который в водном растворе в присутствии ионов кальция и магния имеет винно-красный цвет, а в их отсутствие – сине-зеленый. Эквивалентная точка при титровании определяется очень четко.

Ввиду того что во взаимодействии с трилоном Б в щелочной среде, **кроме кальция и магния**, вступают также медь, цинк и марганец, их (при наличии в анализируемой воде) перед титрованием переводят в соединения, не влияющие на определение ионов кальция и магния. Ионы меди и цинка переводят путем добавления сульфида натрия в очень мало растворимые сульфиды, а марганец связывают в прочный комплекс гидроксиламином.

*Реактивы.* Аммиачный буферный раствор (рН 10); 0,05 моль/дм<sup>3</sup> раствор трилона Б (комплексон III); раствор эриохрома черного Т; 0,025 моль/дм<sup>3</sup> раствор хлорида кальция; раствор сульфида натрия с массовой долей 5 %; раствор гидроксилamina солянокислого с массовой долей 1 %.

*Проведение анализа.* В воде, свободной от ионов меди, цинка и марганца, общую жесткость определяют следующим образом. В коническую колбу вместимостью 300 см<sup>3</sup> отмеривают такой объем анализируемой воды, чтобы суммарное содержание в ней ионов кальция и магния не превышало 0,5 моль/дм<sup>3</sup>, т. е. при ожидаемой жесткости воды 0,5 – 5 моль/ дм<sup>3</sup> для анализа берут 100 см<sup>3</sup> воды, при жесткости 5,0 – 10,0 моль/ дм<sup>3</sup> – 50 см<sup>3</sup>, а при 10 – 20 моль/ дм<sup>3</sup> – 25 см<sup>3</sup> воды.

Отобранный для анализа объем воды, если он менее 100 см<sup>3</sup>, доводят до объема 100 см<sup>3</sup> дистиллированной водой, а затем добавляют к ней 5 см<sup>3</sup> аммиачного буферного раствора с рН 10, 7 – 8 капель раствора эриохрома черного Т и титруют 0,1 или 0,05 моль/дм<sup>3</sup> раствором трилона Б при интенсивном размешивании до перехода винно-красной окраски раствора в сине-зеленую.

Общая жесткость воды (в моль/ дм<sup>3</sup>)

$$Ж_0 = \frac{V \cdot K \cdot 1000}{a},$$

где  $V$  – объем трилона Б, взятого для титрования, см<sup>3</sup>;  $K$  – коэффициент молярной концентрации трилона Б;  $a$  – объем воды, взятой для анализа, см<sup>3</sup>.

Точность определения при титровании 100 см<sup>3</sup> пробы составляет 0,05 моль/ дм<sup>3</sup>.

При определении общей жесткости воды, содержащей ионы меди и цинка, в пробу перед титрованием трилоном Б добавляют 1 – 2 см<sup>3</sup> раствора сульфида натрия с массовой долей 5 %. При наличии в воде марганца к ней перед титрованием добавляют 5 капель раствора гидроксилamina с массовой долей 1 %. Иногда гидроксилamin вводят в раствор индикатора при его приготовлении.

*Пример.* На титрование 50 см<sup>3</sup> воды израсходовано 8 см<sup>3</sup> 0,05 моль/дм<sup>3</sup> раствора трилона Б:

$$Ж_о = \frac{8 \cdot 0,05 \cdot 1000}{50} = 8 \text{ моль/ дм}^3$$