



Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



Кафедра биологии растений и химии

ХИМИЯ

**Лабораторный практикум
Лабораторная работа
Определение общей жесткости воды**



Лабораторная работа Определение общей жесткости воды

Жесткость воды обусловлена наличием в ней катионов кальция и магния, связанных как со слабыми, так и сильными кислотами. Количество кальция и магния в пресных водоемах колеблется в широких пределах и зависит от типа окружающих почв, площади водосбора, сезона года и даже времени суток. Обычно к концу лета и к концу зимы жесткость воды бывает максимальной. Осенью и весной она снижается вследствие разбавления воды атмосферными осадками и паводковыми водами. Слишком мягкая вода нежелательна для рыбоводных целей, так как кальций и магний, растворенные в воде, необходимы для нормального развития водных организмов, в том числе и рыб.

В случае недостатка кальция и магния в воде рекомендуется подкармливать рыб кормами, богатыми известью, например рыбной или мясокостной мукой. Особенно важна достаточная жесткость воды для рыб из семейства лососевых, нуждающихся в высоком содержании кальция и магния. Слишком мягкая, мало забуференная вода имеет неустойчивую активную реакцию и слабо противостоит вредному действию кислых или щелочных промышленных стоков.

Катионы кальция и магния в природной воде связаны с разными анионами, поэтому различают жесткость карбонатную (связанную с ионами угольной кислоты), некарбонатную (связанную с Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , SiO_3^{2-} , фосфатами и гуматами) и общую (связанную со всеми анионами). Значительное превышение общей жесткости над карбонатной указывает на то, что большое количество ионов кальция и магния связано с анионами сильных кислот, т. е. в исследуемой воде много сульфатов и хлоридов. При высоком содержании в воде натрия и калия карбонатная жесткость может оказаться равной общей жесткости и даже превышающей ее.

Одним из наиболее распространенных способов определения жесткости является титрование спиртовым раствором мыла. Этот метод основан на осаждении солей кальция и магния спиртовым раствором мыла. Образующийся при этом осадок состоит из труднорастворимых в воде олеиновокислых солей извести и магния. В гидрхимических исследованиях применяется также метод определения жесткости по Варту–Пфейферу. В последнее время наибольшее распространение получил комплексонометрический метод определения жесткости с трилоном Б.

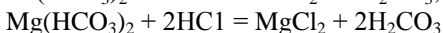
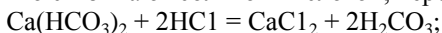
В большинстве случаев жесткость воды принято выражать в миллиграмм-эквивалентах кальция и магния или в немецких градусах жесткости (H°); 1 мг-экв жесткости равен $20,04 \text{ мг/м}^3$ кальция или $12,15 \text{ мг/м}^3$ магния. В литературе встречается выражение жесткости и в других единицах измерения. Единицы измерения жесткости приведены в табл.1.



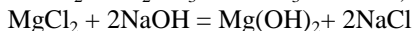
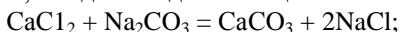
Таблица 1. Коэффициенты для перевода единиц жесткости

Единица измерения жесткости	Миллиграмм-эквивалент (мг-экв)	Немецкий градус Н°	Французский градус	Английский градус
1 мг-экв Н°	1 0,36	2,8 1,0	5,01 1,78	3,51 1,25
1 Н°*	–	10 мг СаО	10 мг СаСО ₃	14,3 мг СаСО ₃

Определение жесткости по Варту–Пфейферу. Кальций и магний в исследуемой воде осаждают щелочным раствором соды, а непрореагировавший раствор оттитровывают точным раствором соляной кислоты. Для лучшего осаждения кальция и магния их предварительно связывают соляной кислотой, переводя в хлориды:



Угольная кислота частично распадается: $\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Хлориды кальция и магния осаждают смесью Пфейфера, которая состоит из NaOH и Na_2CO_3 . Гидроксид натрия осаждает магний, а сода осаждает кальций:



В результате CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ выпадают в осадок, от которого освобождаются фильтрованием.

Оборудование и реактивы. Кислородные склянки или мерные колбы с притертыми пробками емкостью 100 – 200 см³; посуда емкостью на 2 дм³; пипетки на 100 см³; бюретки на 25 см³; раствор соляной кислоты (0,1 моль/дм³ раствор); метилоранж (0,1 %-ный раствор); щелочная смесь Пфейфера. Готовят из равных частей 0,1 моль/дм³ раствора соды (5,3 г Na_2CO_3 на 1 дм³) и 0,1 моль/дм³ раствора гидроксида натрия (4,0 г NaOH на 1 дм³ дистиллированной воды).

Выполнение анализа: 100 см³ воды выливают в коническую колбу на 250–300 см³, прибавляют 3–4 капли метилоранжа и титруют 0,1 моль/дм³ раствором соляной кислоты до перехода окраски из желтой в розовую. После перевода бикарбонатов и карбонатов кальция и магния в хлориды к пробе приливают в избытке щелочную смесь Пфейфера (20 см³ и более, если жесткость исследуемой воды высокая).

В пробе появляется слабая муть от выпавших карбоната кальция и гидроксида магния. После этого пробу кипятят 5 мин с момента появления первых пузырьков. После кипячения пробу охлаждают до комнатной температуры и фильтруют в мерную колбу на 200–250 см³ через складчатый фильтр. Затем раствор в мерной колбе доводят до метки дистиллированной водой. Тщательно перемешав жидкость в колбе, берут из нее 100 см³ фильтрата, переливают в чистую коническую колбу, приливают 1–3 капли метилоранжа и титруют 0,1 моль/дм³ раствором соляной кислоты до



появления розовой окраски. Количество $0,1 \text{ моль/дм}^3$ раствора соляной кислоты, пошедшее на титрование, умножают на 2 или 2,5 в зависимости от емкости мерной колбы. Отдельным титрованием определяют количество $0,1 \text{ моль/дм}^3$ раствора соляной кислоты, пошедшее на титрование 20 см^3 смеси Пфейфера.

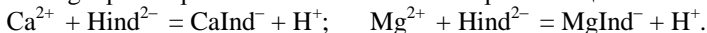
Вычисление. Общую жесткость рассчитывают по формуле

$$\text{CaO} = (a - 2b) \cdot 2,8 \cdot 1000 / 100 \text{ мг на } 1 \text{ дм}^3,$$

где a – количество соляной кислоты, пошедшее на титрование смеси Пфейфера, см^3 ; b – количество соляной кислоты, пошедшее на титрование фильтрата, см^3 ; 2,8 – коэффициент (1 см^3 $0,1 \text{ моль/дм}^3$ раствора соляной кислоты соответствует 2,8 мг CaO); 1000 – множитель.

Комплексометрический метод. Жесткость природных вод определяется содержанием в них катионов кальция и магния, которые придают им специфические свойства. Эти ионы появляются в природных водах в результате взаимодействия с известняками или в результате растворения гипса. Преобладание ионов кальция над ионами магния обычно присуще мало- и среднеминерализованным водам. Соотношение между содержанием ионов кальция и магния в таких водах составляет от 2:1 до 4:1; при увеличении минерализации до $500 - 1000 \text{ мг/дм}^3$ оно становится равным 1:1. В океанской воде ионы магния в значительной степени преобладают над ионами кальция. В санитарно-гигиеническом отношении эти ионы не представляют опасности, но значительное их содержание в воде приводит к перерасходу мыла, увеличению времени варки пищи, ухудшению вкуса овощей, чая. Выпадающие при кипячении соли кальция и магния вызывают раздражение и сухость кожи. Особенно вредна жесткость воды для промышленного водоснабжения. Так, жесткость воды, идущей для питания котельных установок, вызывает отложение прочного слоя накипи на стенках котлов.

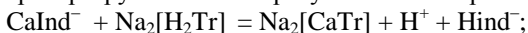
Общую жесткость природных вод принято характеризовать суммарным числом миллимоль-эквивалентов кальция и магния в 1 л воды. Для определения общей жесткости воды используется метод комплексометрического титрования. Анализируемую воду подщелачивают аммонийной буферной смесью до $\text{pH} \approx 10$. Индикатором служит обычно хромоген черный специальный ET-00, образующий с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} растворимые комплексы винно-красного цвета:



винно-красный

винно-красный

Константы нестойкости этих комплексов равны соответственно $3,9 \cdot 10^{-6}$ и $1 \cdot 10^{-7}$. Но константы нестойкости комплексов кальция и магния с трилоном Б гораздо меньше ($2,7 \cdot 10^{-11}$ и $2 \cdot 10^{-9}$). Поэтому при титровании комплексы металлов с индикатором разрушаются и образуются более прочные комплексы с трилоном Б:



винно-красный

синий



винно-красный

синий

В эквивалентной точке винно-красная окраска раствора сменяется синей вследствие накопления анионов индикатора.

Индикатор меняет окраску тогда, когда трилон Б соединится с кальцием и магнием в комплексное соединение. Это осуществляется в щелочной среде при $\text{pH} \approx 10$. Определение содержания ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} проводят при добавлении щелочного буфера (смесь $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NaOH}$), так как индикаторы изменяют цвет и от pH воды.

В качестве индикаторов применяются хромоген черный, кислотный хром синий-К, кислотный хром темно-синий. Если содержание Ca и Mg в воде больше 10 мг/дм^3 , то исследуемую воду необходимо предварительно развести. Изменение окраски индикаторов при титровании трилоном Б приведено в табл. 1.

Таблица 1. Индикаторы, используемые для определения жесткости

Индикатор	Окраска	
	В присутствии Ca^{2+} и Mg^{2+}	В отсутствии Ca^{2+} и Mg^{2+}
Хромоген черный	Винно-красная	Сине-голубая
Кислотный хром синий-К	Розово-красная	Сиреневая
Кислотный хром темно-синий	Розово-красная	Синеваато-сиреневая

Индикатор взаимодействует со многими металлами. Металлы мешают определению ионов Ca^{2+} при следующем их содержании, мг/дм^3 .

Железо $^{3+}$ 20

Алюминий.....20

Медь.....0,3

Особенно вредно присутствие ионов меди, искажающих результаты титрования. Для устранения влияния меди в пробу воды, отмеренную для титрования, прибавляют 1 см^3 2%-ного раствора сульфида натрия ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$).

Оборудование и реактивы. Кислородные склянки или мерные колбы с притертыми пробками емкостью $100 - 200 \text{ см}^3$; посуда емкостью на 2 дм^3 ; пипетки на 100 см^3 ; бюретки на 25 см^3 ; раствор трилона Б с молярной концентрацией эквивалента $0,05 \text{ моль/дм}^3$, аммонийный буферный раствор (20 г аммоний хлорида растворяют в дистиллированной воде, добавляют 100 см^3 концентрированного раствора аммиака, объем доводят водой до метки), индикатор хромоген черный.

Выполнение анализа. В колбу для титрования отбирают пипеткой 100 см^3 исследуемой воды и приливают 5 см^3 аммонийной буферной смеси. Затем на кончике шпателя в колбу вносится $20 - 30 \text{ мг}$ сухой смеси индикатора с хлоридом натрия. Раствор окрасится в винно-красный цвет. Затем окрашенный раствор оттитровывается стандартным $0,05 \text{ моль/дм}^3$ раствором трилона Б до перехода винно-красной



окраски в синюю. В конце титрования раствор трилона Б необходимо прибавлять по одной капле и добиться, чтобы красноватый оттенок совершенно исчез.

Вычисление. После проведения анализа рассчитать, используя закон эквивалентов, общую жесткость воды (в ммоль/дм³):

$$Ж_{общ} = \frac{С_{экв} \cdot V \cdot 1000}{100},$$

где $S_{экв}$ – молярная концентрация эквивалента трилона Б, моль/дм³; V – объем раствора трилона Б, пошедший на титрование, мл; 1000 – коэффициент перевода моль в миллимоль; 100 – объем исследуемой воды, см³. Полученные результаты сопоставляют со шкалой (табл.2).

Таблица 2. Шкала оценки жесткости природных вод

Качество воды	Жесткость, ммоль/ дм ³
Очень мягкая	До 1,5
Мягкая	1,5–3,0
Средняя	3,1–5,4
Жесткая	5,5–10,7
Очень жесткая	Более 10,7



Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



ЛИТЕРАТУРА

Основная:

1. Алекин, О. А. Основы гидрохимии: учеб. пособие / О. А. Алекин. – Л.: Гидрометеиздат, 1970. – 296 с.
2. Никаноров А.М. Гидрохимия: Учебник. А. М. Никаноров. – СПб: Гидрометеиздат, 2001. – 444 с.
3. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: уч. для вузов/ Ю.А. Ершов и др. 6-е изд., стер. М.: Высш. шк., 2007. – 560 с.
4. Привезенцев Ю. А. Практикум по прудовому рыбоводству.- М.: Высшая школа, 1982. – 258 с.

Дополнительная:

5. Баранов И. В. Основы биопродукционной гидрохимии. - М.: Легкая и пищевая промышленность, 1982. - 277 с.
6. Власов Б.П. Антропогенная трансформация озер Беларуси. Минск, 2004. . – 78 с.
7. Зенин А. А., Белоусова И. В. Гидрохимический словарь/ Под ред. А.М. Никанорова. – Л.: Гидрометеиздат, 1988. – 240 с.
8. Логинов В.Ф., Волчек А.А. Водный баланс речных водосборов Беларуси. Минск: Тонпик, 2006. . – 146 с.
9. Логинов В.Ф. Управление гидрометеорологическими данными. Минск: БГУ, 2002. . – 38 с.
10. Прожорина Т.И. Практикум по курсу "Гидрохимия". Ч.1: Учебно-методическое пособие. - Воронеж: ИПЦ ВГУ, 2007. - 27 с.
11. Прожорина Т.И. Экологическая гидрохимия: Методические указания к лабораторному практикуму. Часть 2. - Воронеж: Изд-во ВГУ, 2007. - 20 с.
12. Слесарев В. И. Химия: основы химии живого: учебник для вузов / В. И. Слесарев. – СПб: Химиздат, 2001. – 784 с.
13. Федоров А.А. и др. Методы химического анализа объектов природной среды/ А.А. Федоров, Г.З. Казиев, Г.Д.Казаков. – М.: КолосС, 2008. – 118 с.
14. www.waterandecology.ru

Справочники:

15. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ/ Под ред. Р, Лидина. – М.: КолосС, 2008. – 480 с.
16. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии/ Ю. Ю. Лурье. – М.:Химия, 1971. – 454 с.
17. Справочник по гидрохимии / Под ред. А.М. Никанорова. – Л.: Гидрометеиздат, 1989. – 392 с.

Составители

Поддубная Ольга Владимировна
Ковалева Ирина Владимировна