

ОЦІНЮВАННЯ ЯКОСТІ

УДК 681.317.39

АНАЛІЗ МЕТОДІВ ВИЗНАЧЕННЯ ЗАГАЛЬНОЇ ТВЕРДОСТІ ВОДИ

© Наталія Лалак, Євген Походило, 2009

Національний університет "Львівська політехніка", кафедра метрології, стандартизації та сертифікації,
вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна

Розглянуто основні методи вимірювання твердості води, вказано їхні недоліки та переваги.

Наведена класифікація цих методів.

Рассмотрены основные методы измерения жесткости воды, указаны их недостатки и преимущества.

Приведена классификация этих методов.

The basic methods of measuring of hardness of water are considered, their advantages and disadvantages are indicated.

1. Вступ. Поняття твердості води переважно визначається вмістом катіонів кальцію (Ca^{2+}) і магнію (Mg^{2+}), хоча усі двовалентні катіони тією чи іншою мірою впливають на твердість. Вони взаємодіють з аніонами, утворюючи сполуки (солі твердості), здатні випадати в осад. Одновалентні катіони (наприклад, натрій Na^+) такої властивості не мають.

У табл. 1 наведено основні катіони металів, що викликають твердість, і головні аніони, з якими вони асоціюються.

Таблиця 1

Катіони	Аніони
Кальцій (Ca^{2+})	Сульфат (SO_4^{2-})
Магній (Mg^{2+})	Гідрокарбонат (HCO_3^-)
Стронцій (Sr^{2+})	Хлорид (Cl^-)
Залізо (Fe^{2+})	Нітрат (NO_3^-)
Марганець (Mn^{2+})	Силікат (Si_3^{2-})

На практиці стронцій, залізо і марганець мають на твердість настільки малий вплив, що ними, як правило, нехтують. Алюміній (Al^{3+}) і тривалентне залізо (Fe^{3+}) також впливають на твердість, але при рівнях рН, що відзначаються у природних водах, їхня розчинність і відповідно "внесок" у твердість мізерні. Аналогічно не враховується і незначний вплив барію (Ba^{2+}) [1]. Стандарт подає таке поняття: твердістю води називається сукупність властивостей, зумовлених концентрацією в ній лужноземельних елементів, переважно іонів кальцію (Ca^{2+}) і магнію (Mg^{2+}) [2].

2. Використання твердої води та проблеми.

Тверда вода ускладнює прання, оскільки розчинні натрієві солі жирних кислот, що містяться в милі – пальмітинова і стеаринова – переходять в нерозчинні кальцієві солі тих самих кислот. Для водорозчинних фарб не можна використовувати тверду воду [3].

При використанні твердої води може погіршуватись піноутворювальна здатність водних розчинів піноутворювачів, а також вогнегасна ефективність піни [4].

Разом з тим, залежно від рН і лужності, вода з твердістю вище за 4 мг-екв/л може викликати в розподільній системі відкладення шлаків і накипу (карбонату кальцію), особливо при нагріванні. Саме тому нормами Котлонагляду вводяться дуже високі вимоги до значення твердості води, використовуваної для живлення котлів (0,05–0,1 мг-екв/л). З іншого боку, м'яка вода може мати низьку буферну ємність і більшою мірою викликати корозію трубопроводів і водопровідного устаткування. Тому у деяких застосуваннях іноді необхідно спеціальна обробка води з метою досягнення оптимального співвідношення між твердістю води і її корозійною активністю.

Вміст солей також впливає на органолептичні властивості води, надаючи їй гіркуватого смаку [5].

Проте твердість води чи її відсутність не тільки впливає на смакові якості, а може призводити до різних родів захворювань. Найбільшим негативним впливом шлаків на людину є те, що вони руйнують природну жирову плівку, якою завжди покрита нормальна шкіра, і забивають її пори. Ознакою такого негативного впливу є характерний "скрип" чисто вимитої шкіри чи волосся. Виявляється, що почуття

"милкості" після користування м'якою водою, яке викликає в деякого подразнення, є ознакою того, що захисна жирова плівка на шкірі ціла і непошкоджена [1].

Наслідками твердості води є захворювання на гастрит і дуоденіт, виразкову хворобу. Дефіцит йоду у воді та її висока твердість спричиняє захворювання на ендокринопатії [3].

Висока твердість води зумовлює виникнення так званих «кам'яних захворювань»: сечокам'яна, нирковокам'яна, жовчнокам'яна хвороби, а також подагри.

Натомість вода з низькою твердістю, як засвідчують дослідження вчених, сприяє виникненню серцево-судинних захворювань та розвитку остеопоротичних змін у кістковій системі.

Для зменшення твердості води – як технічної, так і питної, використовують різноманітні фільтри. Однак при цьому ставиться завдання повністю усунути твердість води, незважаючи на те, що кальцій людський організм отримує переважно з питної води (70 %).

Тобто вимірювання рівня твердості води було, є і буде актуальним завданням.

Необхідно зазначити, що одиниці вимірювання твердості в різних країнах різні, а саме:

- в Німеччині – dH (німецький градус твердості);
- у Франції – f (французький градус твердості);
- в Америці – А (американський градус твердості);
- ppm (або мг/літр) CaCO₃;
- в Україні – мг-екв/л.

Відповідність між одиницями твердості води така: 1 dH = 17.8 ppm; 1 f = 10 ppm; 1 А = 50.05 ppm; 1 мг-екв/л = 50.05 ppm.

Нормативна база, що стосується води, є також недосконалою, немає єдиних нормативних документів, які б впорядковували як термінологію, стандарти, так і методи та засоби контролю твердості води як технічного, так і питного використання.

3. Аналіз відомих методів визначення твердості води. Аналіз методів визначення твердості води показує, що найпоширенішими методами є комплексонометричний метод, методи атомної спектроскопії, фотометричний метод, тестовий метод та кондуктометричний метод (рис. 1).

3.1. Комплексонометричний метод. Найпоширенішим є комплексонометричний метод визначення загальної твердості. Метод ґрунтується на утворенні міцного комплексного з'єднання трилону Б з іонами кальцію і магнію. Визначення здійснюють титруванням проби трилоном Б при рН 10 у присутності

індикатора. Нижня межа твердості води, яку можна визначити цим методом, – 0,1 мг-екв/л.

Наявність у воді міді, цинку, марганцю, високий вміст вуглекислих і двовуглекислих солей, а також кольоровість та підвищена каламутність води при титруванні викликають нечітку зміну забарвлення в точці еквівалентності, що призводить до завищення результатів визначення твердості. Для усунення впливу таких речовин необхідні додаткові вимірювання.

Основним недоліком цього методу є його трудомісткість, адже комплексонометричний метод вимагає великої кількості матеріалів та реактивів, а також необхідність повторювати випробування декілька разів. Точність вимірювання таким методом також невисока – 2 % [5, 6, 7].

Метод забезпечує отримання результатів вимірювань з метрологічними характеристиками, що не перевищують значень, наведених у табл. 2.

3.1.1. Комплексонометричне визначення з візуальною індикацією кінцевої точки титрування. Комплексонометричне титрування аналізованих проб води здійснюють в присутності мурексиду. Передовсім потрібно вибирати об'єм аликвоти проби води для титрування. Для цього до аликвоти проби об'ємом 10 см³, додають 0,2 см³ 8 %-го розчину NaOH, 10–15 міліграм індикатора мурексиду і титрують розчином трилону Б до переходу забарвлення з рожевого в бузковий. За кількістю витраченого на титрування об'єму розчину вибирають відповідний об'єм аликвоти проби води, необхідний для визначення масової концентрації іонів кальцію [11].

3.1.2. Комплексонометричне титрування із спектрофотометричною індикацією кінцевої точки визначення. За таким методом визначається закінчення титрування за різкою зміною оптичної щільності титрувального розчину в точці еквівалентності або поблизу неї.

Послідовно вимірюють світлопоглинання титрувального розчину Ca²⁺ у присутності індикатора при додаванні до нього трилону Б на робочій довжині хвилі $\lambda_{\text{опт}}$. Значення рН титрувального розчину створюють додаванням такої самої кількості розчину луку ($\omega = 8\%$), або аміачного буферного розчину. За результатами вимірювання будують криві титрування в координатах «оптична щільність А – об'єм доданого титранту V». Кінцеву точку титрування знаходять екстраполяцією лінійних ділянок кривої титрування. Точка перетину екстраполяційних прямих відповідає закінченню титрування [11].

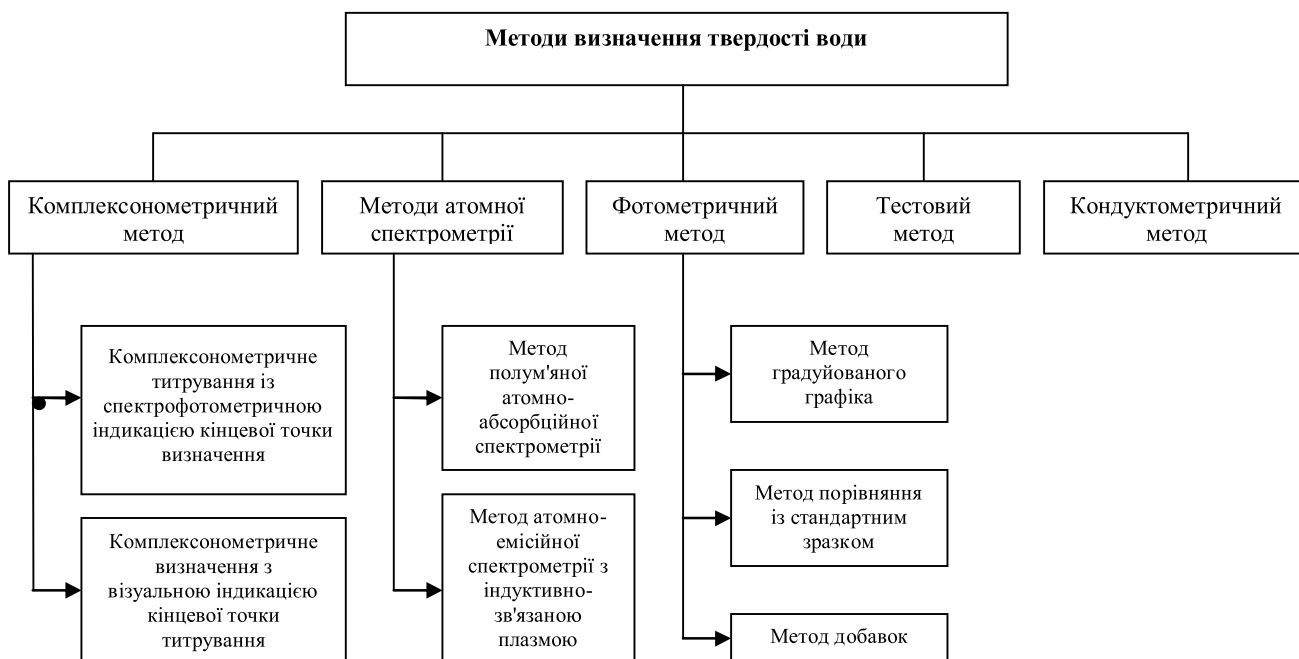


Рис. 1. Класифікація методів вимірювання твердості води

Таблиця 2

Діапазон вимірювання твердості, Т, мг-екв/л	Границі інтервалу, в якому похибка вимірювання міститься з довірчою ймовірністю, $P=0,95 \pm \Delta$, мг-екв/л	Межа повторюваності, r , мг-екв/л	Межа відтворюваності, R , мг-екв/л
Від 0,1 до 0,4 включ.	0,05	0,05	0,07
Вище за 0,4	$0,15 \cdot T$	$0,1 \cdot T$	$0,21 \cdot T$

Таблиця 3

Діапазон вимірювання концентрації елементів, С, мг/дм ³	Границі інтервалу, в якому похибка вимірювання міститься з довірчою ймовірністю, $P=0,95 \pm \Delta_e$, мг/дм ³	Межа повторюваності, r , мг/дм ³	Межа відтворюваності, R , мг/дм ³
Від 1,0 до 50 включ.	$0,1 \cdot C$	$0,1 \cdot C$	$0,14 \cdot C$
Вище за 50	$0,07 \cdot C$	$0,07 \cdot C$	$0,1 \cdot C$

3.2. Методи атомної спектроскопії. Впливні фактори можна усунути, використовуючи методи атомної спектроскопії [8].

3.2.1. Визначення твердості води методом вимірювання концентрацій іонів кальцію і магнію полум'яною спектроскопією атомно-абсорбції. Метод ґрунтується на вимірюванні резонансного поглинання світла вільними атомами хімічних елементів магнію і кальцію при проходженні світла через атомну пару досліджуваного зразка, що утворюється в полум'ї.

Для усунення впливних факторів в аліквоту проби додають хлорид лантану або хлорид цезію.

Метод забезпечує результати вимірювань елементів (кальцію і магнію) з метрологічними характеристиками, що не перевищують значення, наведені в табл. 3.

За градувальною залежністю, зокрема з використанням програмного забезпечення спектрометра, визначають масові концентрації кальцію і магнію в досліджуваних розчинах та в холостому розчині і обчислюють вміст кальцію і магнію в пробі. При цьому враховується розбавлення проби і значення,

отримане в результаті дослідження з холостим розчином. Твердість води визначають за формулою:

$$T = \sum \left(\frac{C_i}{C_{ic}} \right) \cdot F \cdot \frac{V_k}{V_p}, \quad (1)$$

де C_i – масова концентрація елемента в пробі води, визначена за градувальною залежністю, за вирахуванням результату аналізу холостого розчину, мг/дм³; C_{ic} – масова концентрація елемента, мг/дм³, дорівнює 1/2 моля; F – множник розбавлення початкової проби води при консервації (переважно $F = 1$); V_k – місткість колби, в якій здійснювали підготовку проби, см³; V_p – об'єм проби води, взятої для аналізу, см³.

3.2.2. Визначення твердості води методом вимірювання концентрацій іонів лужноземельних елементів атомно-емісійною спектроскопією з індуктивно зв'язаною плазмою. В основу методу покладено вимірювання інтенсивності випромінювання атомів контрольованих елементів, що виникає при розпиленні аналізованої проби в аргоніву плазму. Збудження плазми здійснюється радіочастотним електромагнітним полем.

Цим методом визначають вміст у пробі води іонів лужноземельних елементів: магнію, стронцію, заліза, алюмінію, калію, марганцю, бору, олова, свинцю тощо.

Границі відносної похибки вимірювання масової концентрації елементів за ймовірності $P=0,95$, не перевищують значень: для кальцію – 10 %, магнію – 10–20 %.

Отримані результати підставляють у формулу для визначення твердості води.

3.3. Кількісний фотометричний аналіз

3.3.1. Метод градуйованого графіка. На осі абсцис відкладають значення масової концентрації іонів Ca^{2+} , на осі ординат – оптичну густину еталонних розчинів з різною, точно відомою масовою концентрацією іонів Ca^{2+} і постійною концентрацією забарвленого реагенту на робочій довжині хвилі. Вимірюють оптичну густину досліджуваного розчину. Концентрацію іонів Ca^{2+} в аналізованій пробі води знаходять за градуйованим графіком.

3.3.2. Метод стандартного розчину. Готують стандартний розчин з точно відомою концентрацією іонів Ca^{2+} і концентрацією індикатора, вимірюють його

оптичну густину при аналітичній довжині хвилі відносно розчинів порівняння. Потім у тих самих умовах вимірюють оптичну густину аналізованої проби води. Застосування цього методу аналізу, як і інших описаних в роботі кількісних фотометричних методів, обмежені діапазоном визначуваної концентрації іонів Ca^{2+} , верхня межа якого встановлюється вмістом індикатора в аналізованому розчині. У разі, коли утворюється комплекс між іонами Ca^{2+} й індикатором складу 1:1, максимальна концентрація кальцію, яку можливо визначити, дорівнює концентрації забарвленого реагенту.

3.3.3. Метод добавок. Готують два розчини, концентрації індикатора яких були однакові. Перший розчин – аналізований з шуканою концентрацією C_x іонів Ca^{2+} , а другий – аналізований розчин, до якого додана відома кількість іонів Ca^{2+} , так що концентрація іонів кальцію (II) в другому розчині дорівнює $C_x + C$, де C – точно відоме збільшення концентрації за рахунок добавки.

3.4. Тестовий метод визначення твердості. Для широкого кола споживачів використовується тестовий метод контролю твердості [21]. Він простий, забезпечує оперативність контролю, зручний і застосовується, переважно, для контролю твердості води для побутової техніки. Похибка вимірювання за таким методом близько 25 %.

3.5. Кондуктометричний метод визначення твердості води. Основними його перевагами є порівняно висока точність та відтворюваність, простота та доступність приладів, оперативність та безперервність контролю твердості води. Традиційно інформативним параметром кондуктометричного методу приймається активний опір чи провідність, а за їхніми змінами визначають вміст солей у воді. При цьому необхідно дотримуватися певних умов вимірювання, а саме: низьких рівнів тестової напруги, щоб не відбувалися реакції на поверхні електродів (приелектродні ефекти) та обмеження за частотою, щоб уникнути «паразитного» опору. Питома провідність σ у такому разі визначається за формулою

$$\sigma = G \frac{L}{S} = G K, \quad (2)$$

де G – провідність, виміряна приладом; K – константа комірки, що визначається площею S електродів та відстанню L між ними.

Залежність між загальною твердістю GH води та питомою провідністю σ зображена на рис. 2 [16].

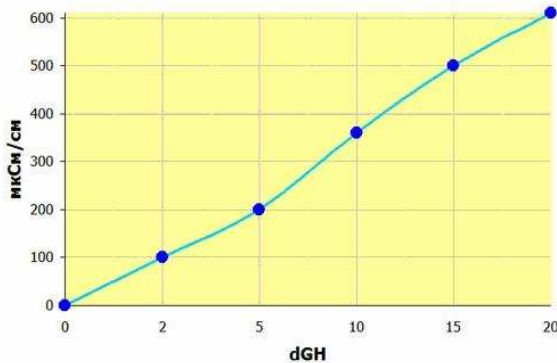


Рис. 2. Залежність питомої електропровідності від загальної твердості води

Виконані останніми роками дослідження електропровідності питної за параметрами імітансу (активною та реактивними складовими) [22] дали можливість розширити можливості кондуктометричного методу контролю твердості. Інформативними параметрами реалізації у такому разі є складові комплексного опору чи провідності (імітансу) об'єкта дослідження. При цьому знімаються обмеження як за рівнем тестового сигналу, так і за частотою. Навпаки, як один, так і другий параметр може давати додаткову інформацію стосовно твердості, зокрема встановлення взаємозв'язків між параметрами імітансу та елементами, що впливають на твердість.

Висновки. На основі аналізу методів контролю твердості води можна зробити такі висновки:

1. Комплексонометричний метод вимірювання твердості води придатний для лабораторного застосування, оскільки він вимагає значних затрат часу, велику кількість реактивів та складне устаткування.

2. Застосування методу атомної спектроскопії порівняно з іншими дає змогу усунути впливи речовин (міді, цинку, марганцю, магнію, стронцію, заліза, алюмінію, калію, бору, олова, свинцю тощо), що заважають вимірюванню.

3. Кондуктометричний метод порівняно з усіма методами забезпечує оперативність та безперервність контролю, простоту реалізації та високу точність вимірювання. Такий метод доцільно розвивати у напрямку вдосконалення перетворення «об'єкт контролю – електричний параметр», що дасть змогу контролювати

твердість води в широкому діапазоні її зміни, а також забезпечити інваріантність до впливу неінформативних параметрів.

1. PanWater.com.ua. 2. ГОСТ Р 52029-2003 Вода. Единица жесткости. 3. Вплив чинників довкілля на здоров'я населення Розтоцького регіону. Аналіз санітарно-епідеміологічної ситуації у Львівській області та показники діяльності санепідслужби за 1997–1999 роки. – Львів, 2000. – 210 с. 4. Боровиков В. Застосування піноутворювачів з твердою і морською водою // Бизнес и безопасность. 2002. № 6. С. 66–68. 5. ГОСТ 4151-72 Вода питьевая. Метод определения общей жесткости. 6. ГОСТ 2874-85 Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством. 7. ГОСТ 4979-49 Вода хозяйственно-питьевого и промышленного водоснабжения. Методы химического анализа. Отбор, хранение и транспортирование проб. 8. ГОСТ Р 52407-2005 Вода питьевая. Методы определения жесткости. 9. ГОСТ 24481-80 Вода питьевая. Отбор проб. 10. ГОСТ Р 51309-99 Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектроскопии. 11. Трубочева Л.В., Лоханина С.Ю. Определение содержания ионов кальция (II) в водах различного типа с помощью металлоиндикаторов // Химия. – № 8. – 2005. 12. Баглай В. Бани и бассейны. – № 6, 1999. 13. В.С.Ж. Zoetman "Sensory Assessment of Water Quality" 1984. 14. Jadwiga Zawada, Urszula Lelek-Borkowska. Twardość wody. 15. Логінова Л. Питна вода: жива чи мертва? // Загальноуніверситетська газета. – Харків. – № 7, 2007. 16. Хомченко И.Г., Трифонова А.В., Разуваева Б.Н. Современный аквариум и химия. – М.: Новая Волна, 1997. 17. Баран Б.А., Голоджка В.М., Драпак З.Т., Дроздовський В.Б. Зміна якості води омагнічуванням // Матеріали конференції «Проблеми екології оточуючої середовища та способи їх рішення». 18. Баран Б.А., Дроздовський В.Б. Вплив конфігурації магнітного поля на іонний обмін // Вісник Технологічного університету Поділля. – 1999. – № 1. – С.3–5. 19. Присяжнюк В.А. // «С.О.К.». – 2004. – № 10. – С. 24–36. 20. Канавець Р. П. Щоб не було біди від питної води МГО "ЕКОСВІТ". 21. Ковалев В. Общая жесткость аквариумной воды // Живая Вода. 2001. 22. Походило Є., Гонсьор О. Контроль якості питної води за електричними параметрами // Вимірювальна техніка та метрологія. – 2008. – № 68. – С.237 – 242.