

# МЕТОДИ І МЕТОДИКИ

УДК 543.3: 556.5

DOI <https://doi.org/10.32851/wba.2020.1.9>

## КОМПЛЕКСОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ ЗАГАЛЬНОЇ ТВЕРДОСТІ ПОВЕРХНЕВИХ ВОД

*Біла Т.А. – к.с.-г.н., доцент,  
Ляшенко Є.В. – к.х.н., доцент,  
Охріменко О.В. – к.т.н., доцент,  
ДВНЗ «Херсонський державний аграрний університет»,  
kaf.chemistry@ukr.net*

Твердість природної води – одна із найважливіших властивостей, що має велике значення при водокористуванні. Джерелом загальної твердості є гірські породи вапняків, доломітів, які при контакті з водою розчиняються. Антропогенне джерело солей кальцію та магнію – стічні води підприємств. З усіх солей, що обумовлюють твердість води, виділяють гідрокарбонати, сульфати і хлориди. При цьому гідрокарбонати кальцію і магнію зумовлюють тимчасову твердість води, а їх сульфати і хлориди – постійну твердість.

Твердість води вище 6 ммоль/л глибоко впливає на процеси життєдіяльності у водоймах. Дуже м'яка вода теж є небажаною для риборозведення. У водоймах із м'якою водою дія отруйних неорганічних сполук проявляється при нижчих концентраціях, ніж у водоймах із твердою водою. Оптимальні показники твердості води для корошових 1,8–4,3 ммоль/л, для форелевих господарств 3–5 ммоль/л. Концентрація йонів кальцію – до 70 мг/л, магнію – до 30 мг/л. Недостатня кількість солей кальцію і магнію у природних водах погіршує умови розвитку риб і кормової бази.

До якості води рибогосподарського водокористування пред'являються суворі вимоги. Визначення твердості природних вод є актуальним для риборозведення. Саме тому в ХДАУ широко використовується концепція компетентнісно-орієнтованого навчання, що дозволяє поєднувати навчання практично важливим навичкам риборозведення і одночасно формувати мотивацію до навчання за допомогою експериментальної навчально-дослідницької роботи.

У статті розглянуто виконання студентами проекту з оцінки твердості поверхневих вод Херсонської області. У ході дослідження визначено загальну, тимчасову, постійну твердість, а також вміст йонів  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ . Показано, що в такій самостійній роботі студенти отримують експериментальні навички, які знадобляться їм у подальшій професійній діяльності, одночасно підвищуючи рівень засвоєння навчального матеріалу і інтересу до нього. Оволодіння методиками визначення твердості води дозволить студентам у подальшому оцінювати якість води, її придатність для риборозведення.

Ключові слова: твердість води, Кальцій, Магній, кількісний аналіз, комплексометрія.

**Постановка проблеми.** Твердість природної води – одна із найважливіших властивостей, що має велике значення при водокористуванні. Джерелом загальної твердості є гірські породи вапняків, доломітів, які при контакті з водою розчиняються. Антропогенне джерело солей кальцію та магнію – стічні води підприємств.

Твердість води зумовлена наявністю йонів кальцію ( $\text{Ca}^{2+}$ ) і йонів магнію ( $\text{Mg}^{2+}$ ). Але всі катіони, що мають валентність два, теж впливають на твердість. Вони вступають у хімічну реакцію взаємодії з аніонами, утворюючи осади. Одновалентні катіони не проявляють такої властивості.

Йони магнію зустрічаються майже у всіх природних водах і поступаються тільки натрію по загальному вмісту. Але природні води з домінуючим вмістом йонів магнію зустрічаються як правило, дуже рідко- у слабо мінералізованих водах переважають йони кальцію, а у сильно мінералізованих – йони натрію.

Оскільки Кальцій є основним катіоном слабо мінералізованих вод, зі збільшенням мінералізації його кількість швидко зменшується, що пояснюється обмеженою розчинністю кальцій карбонату і кальцій сульфату. У живих організмах на частку кальцію припадає близько 1,5% від їх маси. Кальцій входить до складу кісток риб і впливає на клітинну проникність, формує скелет тваринних організмів, послаблює дію токсичних речовин, які проникають всередину клітини. Нестача кальцію призводить до зниження згортання крові, міцності кісток.

Магній входить до складу хлорофілу водних рослин, приймає участь у багатьох біохімічних процесах. Дисбаланс магнію призводить до захворювання рослин і тварин.

У гідрохімічній практиці сумарну концентрацію йонів кальцію та магнію називають загальною твердістю води. При цьому гідрокарбонати кальцію і магнію зумовлюють тимчасову твердість води, а їх сульфати і хлориди – постійну твердість. У залежності від величини твердості розрізняють типи води:

- дуже м'яка – до 1,5 ммоль/л
- м'яка – 1,5 – 3,0 ммоль/л
- помірно тверда – 3,0 – 6,0 ммоль/л
- тверда – 6,0 – 9,0 ммоль/л
- дуже тверда – 9,0 ммоль/л.

У природних водах твердість води сильно коливається: болотні води мають твердість 0,5–0,8 ммоль/л, а ґрунтові 8–35 ммоль/л.

Твердість води вище 6 ммоль/л згубно впливає на процеси життєдіяльності у водоймах. Оптимальні показники твердості води для коропових 1,8–4,3 ммоль/л (допустимо до 10 ммоль/л), для форелевих господарств 3–5 ммоль/л (допустимо до 7 ммоль/л) [1, с. 29-30].

Дуже м'яка вода є небажаною для риборозведення, тому що при накопиченні вуглекислого газу сильно знижується рН води. Вода помірної твердості менше змінюється під дією промислових викидів з кислотою і лужною реакцією.

У водоймах із м'якою водою (до 20 мг/л  $\text{CaCO}_3$ ) дія отруйних неорганічних сполук проявляється при нижчих концентраціях, ніж у водоймах із твердою водою (кадмій хлориду – при 0,6 мг/л і 73,5 мг/л; купрум сульфату – 0,02 і 1,8; берилій сульфату 0,14 і 20,3 мг/л).

Недостатня кількість солей кальцію і магнію у природних водах погіршує умови розвитку риб і кормової бази. У таких випадках у стави вносять невелику кількість вапняку і доломіту, рибного борошна.

Набагато важче знизити надмірну жорсткість, перш за все через економічні причини. Як показують дослідження, річкові та озерні води Херсонської області в цілому сприятливі для риборозведення, проте промислові скиди необхідно піддавати знесоленню. Непоганий огляд методів зниження вмісту солей у воді [2].

Отже, до якості води рибогосподарського водокористування пред'являються суворі вимоги. Тому визначення твердості природних вод є актуальним для риборозведення.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Аналіз методів визначення твердості води показує, що найпоширенішими є комплексонометричний метод, фотометричний метод, метод атомної спектрометрії, кондуктометричний метод.

**Комплексонометричний метод.** Він є найпоширенішим при визначенні загальної твердості. Метод ґрунтується на утворенні хелатної комплексної сполуки трилону Б з іонами кальцію і магнію. Визначення здійснюються титруванням проби трилоном Б при рН 10 у присутності індикатора. Нижня межа твердості води, яку можна визначити цим методом, – 0,1 ммоль-екв/л.

Наявність у воді міді, цинку, марганцю, високий вміст карбонатних і гідрокарбонатних 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%. Кількісно концентрацію досліджуваної речовини в фотометрії визначають методами стандартних розчинів, добавок і градуйованого графіка.

**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 потрібно розуміти, що цей спосіб характеризує загальний солевміст, а не тільки вміст солей кальцію і магнію.

**Постановка завдання.** Дослідити вміст йонів  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$  та загальну твердість поверхневих вод.

**Об'єкт дослідження** – поверхневі води.

**Матеріали і методи дослідження.** Комплексонометричний метод визначення з візуальною індикацією кінцевої точки титрування.

Метод ґрунтується на взаємодії катіонів кальцію і магнію з трилоном Б в аміачному буферному розчині ( $pH \approx 9,5$ ) з утворенням внутрішньо комплексних сполук (за наявності металохромних індикаторів). Чутливість методу 0,001 ммоль-екв/л. Катіони важких металів перешкоджають визначенню, тому їх попередньо осаджують у вигляді малорозчинних сполук чи зв'язують у стійкі комплекси (маскують).

Пробу води не консервують, твердість визначають упродовж 2 діб з часу відбору проби на аналіз. Досліджувана вода має бути прозорою (каламутну воду заздалегідь фільтрують). Титрування проводять за кімнатної температури. Початкове значення  $pH$  досліджуваної проби води має бути не менше 4,3, оскільки лише при цьому аміачний буферний розчин забезпечує необхідний  $pH = 9,5$ .

10–100 мл досліджуваної води доводять дистильованою водою до 100 мл, додають 5 мл аміачного буферного розчину і 10–15 мг індикатора хромогену чорного ET-00. Пробу повільно титрують трилоном Б, інтенсивно струшуючи, до переходу забарвлення розчину з винно-червоного в яскраво-синій.

Твердість води визначають за формулою:

$$T_{\text{заг.}} = \frac{C\left(\frac{1}{2} mp.\right) * V_1 * 1000}{V_2} \quad \text{ммоль-екв/л. ,}$$

де  $V_1$  – об'єм розчину трилону Б, мл;

$V_2$  – об'єм досліджуваної води, мл;

$C\left(\frac{1}{2} mp.\right)$  – молярна концентрація еквіваленту розчину трилону, моль/л.

За цією методикою визначають твердість води від 0,5 до 20,0 ммоль-екв/л за відсутності у воді катіонів купруму, цинку, мангану.

Оскільки карбонатна(тимчасова) твердість води зумовлена йонами  $\text{HCO}_3^-$ , її визначають титруванням проби води розчином хлоридної або сульфатної кислот. В основі визначення карбонатної твердості води лежить хімічна реакція:



У конічну колбу місткістю 250 мл відміряють 100 мл досліджуваної води, додають 2–3 краплини метилоранжу і титрують кислотою до слабо рожевого забарвлення. Тимчасову твердість води визначають за формулою:

$$T_{\text{тимч.}} = \frac{C(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V(\text{води})}$$

Постійну твердість визначають за різницею між постійною і тимчасовою твердістю води.

Концентрацію Кальцію та Магнію визначають комплексометричним титруванням, яке ґрунтується на таких же реакціях, як і визначення загальної твердості води [3, с.180].

Титрування йонів кальцію розчином трилона-Б проводять у присутності мурексиду як металохромного індикатора. Концентрацію магнію розраховують як різницю між загальною твердістю води і вмістом кальцію.

У конічну колбу на 250 мл відбирають піпеткою 50–100 мл природної води, що досліджується. Додають 2–5 мл розчину NaOH з молярною концентрацією еквівалента  $C(\text{NaOH}) = 2$  моль/л і на кінчику скальпеля (10–15 мг) індикатора мурексиду. Титрують пробу води трилоном-Б до переходу забарвлення з рожевого у фіолетове.

Обчислюють масову концентрацію йонів кальцію  $\rho(\text{Ca}^{2+})$  в мг/л за формулою:

$$\rho(\text{Ca}^{2+}) = \frac{C(1/2\text{трилона}) \times V(\text{трилона}) \times 20,04 \times 1000}{V(\text{H}_2\text{O})},$$

де  $C(1/2\text{ трилона})$  – молярна концентрація еквіваленту трилона Б, моль/л;  $V(\text{трилона})$  – об'єм трилона-Б витраченого на титрування проби води, мл;  $V(\text{H}_2\text{O})$  – об'єм проби води, взятої для аналізу, мл; 20,04 – молярна маса еквівалента йона кальцію, г/моль;  $\rho(\text{Ca}^{2+})$  – масова концентрація йонів кальцію, мг/л.

Відповідно молярна концентрація еквіваленту йонів Кальцію в ммоль/л розраховується за формулою:

$$C(1/2Ca^{2+}) = \frac{C(1/2\text{трилона}) \times V(\text{трилона}) \times 1000}{V(H_2O)},$$

де  $C(1/2Ca^{2+})$  – молярна концентрація еквіваленту йонів кальцію, ммоль/л.

Концентрацію йонів магнію обчислюють за формулами:

$$\begin{aligned} \rho(Mg^{2+}) &= 12,16 * [T - C(1/2Ca^{2+})]; \\ C(1/2Mg^{2+}) &= T - C(1/2Ca^{2+}) \end{aligned}$$

**Результати досліджень.** Студенти II курсу факультету рибного господарства та природокористування на лабораторних заняттях з дисципліни «Біогеохімія та гідрохімія» проводили гідрохімічний аналіз різних зразків поверхневих вод. У ході дослідження вони визначали загальну, тимчасову постійну твердість, а також вміст йонів  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $HCO_3^-$ . Результати досліджень наведені в таблиці 1.

Таблиця 1. Гідрохімічний аналіз води

Назва водойми	Т <sub>заг.</sub> ммоль- екв./ дм <sup>3</sup>	Т <sub>тимч.</sub> ммоль- екв./ дм <sup>3</sup>	Т <sub>пост.</sub> ммоль- екв./ дм <sup>3</sup>	Вміст Ca <sup>2+</sup>		Вміст Mg <sup>2+</sup>	
				ммоль- екв./ дм <sup>3</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	ммоль- екв./ дм <sup>3</sup>	мг/ дм <sup>3</sup>
Дніпро (р-н Лілеї)	4,0	3,8	0,2	2,2	44,1	1,5	70,0
Дніпро (р-н Воєнка)	4,5	4,3	0,2	0,9	18,0	3,6	43,2
Дніпро (Річпорт)	4,1	3,3	0,8	2,6	52,1	1,5	18,24
Дніпро (Бериславськ. р-н.)	6,0	3,9	2,1	1,3	26,05	4,7	57,15
Інгулець	6,8	4,6	2,2	1,0	20,0	5,8	70,5
р.Інгулка (с.Понятовка)	5,5	3,5	2,0	2,4	48,1	3,1	37,7
р. Конка (Гола Пристань)	4,0	3,4	0,6	0,7	14,0	3,3	40,1
р. Кошева (Житлоселище)	5,0	3,5	1,5	2,5	50,1	2,5	30,4
Біле озеро (Білозерка)	3,9	1,4	2,5	2,4	48,1	1,5	18,9

Проведений аналіз проб води свідчить, що досліджена вода має помірну твердість. Вміст йонів кальцію не перевищує нормативні значення – до 70 мг/дм<sup>3</sup>, а вміст магнію в деяких пробах завищений (нормативний показник до 30 мг/дм<sup>3</sup>), що є непрямим показником забруднення річок стічними водами підприємств. Тимчасова твердість води більше

постійної у пробах з річок Дніпро, Конка, Кошева, Інгулець, отже у воді переважають гідрокарбонати  $\text{HCO}_3^-$ , тому вода цих річок відноситься до гідрокарбонатного класу. У пробах води Білого озера постійна твердість більша за тимчасову, що показує на переважаючий вміст сульфатів у воді.

**Висновки.** Йони кальцію і магнію відіграють важливу роль в сольовому складі природних вод. Оптимальне співвідношення солей кальцію і магнію у водоймищах із слабо мінералізованою водою становить  $\text{Ca}^{2+} : \text{Mg}^{2+}$  як 3 : 1. У сильно мінералізованій воді це співвідношення звичайно становить 3 : 2, тобто більше міститься солей магнію. Концентрація йонів кальцію в природних водах залежить від стану хімічної рівноваги карбонатної системи.

Комплексонометричний метод визначення твердості води придатний для лабораторного застосування, незважаючи на те, що він вимагає значних затрат часу, велику кількість реактивів та обладнання.

Оволодіння методиками визначення твердості води дозволить студентам в подальшому оцінювати якість води, її придатність для риборозведення.

Забруднення водойм згубно впливає на життя водних організмів та погіршує якість води.

## **COMPLEXOMETRIC METHOD FOR DETERMINING THE GENERAL HARDNESS OF SURFACE WATERS**

*Bila T.A. – Candidate of Agricultural Sciences, Associate Professor;  
Lyashenko E.V. – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor;  
Ohrimenko O.V. – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor;  
Kherson State Agrarian University  
kaf.chemistry@ukr.net*

Hardness of natural water is one of the most important properties, which is of great importance for water use. The source of general hardness is the rocks of limestone, dolomites, which dissolve when exposed to water. Wastewater from enterprises is anthropogenic source of calcium and magnesium salts. Calcium and Magnesium hydrocarbonates, sulfates and chlorides determine the hardness of water. In this case, calcium and magnesium bicarbonates cause temporary hardness of water, and their sulfates and chlorides – constant hardness.

Water hardness above 6 mmol/l negatively affects the life processes in reservoirs. Very soft water is also undesirable for fish farming. In low-hardness water reservoirs the action of toxic inorganic compounds occurs at lower concentrations than in high-hardness -water reservoirs. Optimal water hardness indices for carp are 1.8 – 4.3 mmol/l, for trout farms – 3-5 mmol/l. In this case the concentration of calcium ions is up to 70 mg/l, magnesium up to 30 mg/l. Insufficient amounts of calcium and magnesium salts in natural waters worsen the conditions of fish and forage.

Strict requirements are required for the quality of fisheries water use. The determination of the natural waters hardness is essential in fish farming. That is why the concept of competency-oriented training is widely used in the KhSA-EU, which allows to combine the training of practically important fish farmers' skills and at the same time to form the real motivation for learning through experimental educational and research work.

The article deals with the implementation of the project of surface water hardness assessment in Kherson region by students. During the study, they have determined the total, temporary, constant hardness, as well as the content of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  ions. It is shown that in such case-study students acquire the skills of performing of experimental work, which they will need in their further professional activity, while increasing the level of mastering the learning material and interest in it. Mastering the determining of water hardness methods will allow students to evaluate the quality of water and its suitability for fish breeding.

Keywords: water hardness, calcium, magnesium, quantitative analysis, complexometry.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Янина Р.И., Поддубенко В.Г., Баранов В.А. Сельскохозяйственная гидрохимия. Николаев. 1992. 56 с.
2. Ляшенко Є.В., Біла Т.А., Охріменко О.В. Процеси очищення води. Кріознесолення. *Таврійський науковий вісник*. ДВНЗ «ХДАУ». 2017. № 97. С. 236–243.
3. Лалак Н., Походило Є. Аналіз методів визначення загальної твердості води. *Вимірювальна техніка та метрологія*. 2009. № 70. С. 179–180.

### REFERENCES

1. Yanyna, R.Y., Poddubenko, V.H. & Baranov, V.A. (1992). *Selskokhoziaistvennaia hydrokhymia* [Agricultural hydrochemistry]. Nykolaev [In Russian].
2. Lyashenko, Ye.V., Bila, T.A. & Ohrimenko, O.V. (2017). *Protsesy ochyshchennia vody. Krioznesolennia* [Water purification processes. Crystallization]. *Tavriiskyi naukovyi visnyk*. DVNZ «KhDAU». no. 97. pp. 236–243 [in Ukrainian].
3. Lalak, N. & Pokhodylo, Ye. (2009). *Analiz metodiv vyznachennia zahalnoi tverdosti vody* [Analysis of methods for determining the total hardness of water]. *Vymiriuvalna tekhnika ta metrolohiia*. no. 70. pp. 179–180 [in Ukrainian].