

OZNACZANIE TWARDOŚCI WODY

Pierwotnie pod pojęciem twardości wody określano jej właściwości uwidaczniające się w zużywaniu mydła, bez wytwarzania piany przy rozmieszaniu. Mydło jest wytrącane głównie przez jony wapniowe i magnezowe powszechnie występujące w wodach naturalnych. Wytrącanie to, które można określić jako zużywanie mydła bez wytwarzania piany, może być również wywoływane przez jony innych wielowartościowych metali, jak glin, żelazo, mangan, stront i cynk oraz przez kationy wodorowe. Obecność w wodzie bardzo dużych ilości chlorków (nawet w postaci chlorku sodowego) również uniemożliwia powstawanie piany. Ze względu na to, że w wodach naturalnych zwykle występuje znaczna przewaga ilościowa jonów wapniowych i magnezowych w stosunku do wszystkich pozostałych wymienionych powyżej, za twardość wody uważa się cechę wody, która określa ogólną zawartość w niej jedynie jonów wapniowych Ca^{2+} i magnezowych Mg^{2+} . Ich stężenie wyraża się w mval/dm^3 (mmol/dm^3 , $1 \text{ mval/dm}^3 = 2 * \text{mmol/dm}^3$) lub w stopniach twardości ($^{\circ}\text{n}$). 1 stopień twardości 1°n odpowiada stężeniu 10 mg CaO w 1 dm^3 wody destylowanej. Przyjmując, że 1 mmol/dm^3 twardości = 56 mg CaO, można obliczyć, że $1 \text{ mmol/dm}^3 = 5,6$ stopnia twardości lub $1^{\circ}\text{n} = 0,178 \text{ mmol/dm}^3$. Jeżeli w wodzie obecne są w znacznych ilościach inne jony metali wywołujących twardość, powinny one również być uwzględnione.

W oparciu o skład chemiczny związków wapnia i magnezu w wodzie rozróżnia się:

- twardość węglanową (T_{ww}) – wywołaną przez wodorowęglany, węglany i wodorotlenki;
- twardość niewęglanową (T_{wnw}) – wywołaną pozostałymi związkami wapnia i magnezu;
- twardość ogólną (T_{wog}) – będącą sumą wszystkich związków wapnia i magnezu obecnych w badanej wodzie.

Gdy twardość wody jest większa od jej zasadowości ogólnej, to ta część twardości, która równa się zasadowości ogólnej, określana jest jako twardość węglanowa. Nadwyżka twardości w stosunku do wartości zasadowości ogólnej określana jest jako twardość niewęglanowa. Gdy twardość wody jest równa lub mniejsza od wartości jej zasadowości ogólnej, wówczas cała twardość ogólna składa się tylko z twardości węglanowej, a twardość niewęglanowa równa jest zeru.

Twardość wód naturalnych waha się w szerokich granicach, które można określić jako sięgające od 1 do $20 \text{ mval/dm}^3 = 0,5 - 10 \text{ mmol/dm}^3$ (tabela 1). Wody uzdatniane mogą mieć twardość bliską $0 \text{ mval/dm}^3 = 0 \text{ mmol/dm}^3$. Twardość wody do picia i celów gospodarczych $< 7,14 \text{ mval/dm}^3$ ($< 3,57 \text{ mmol/dm}^3$).

Tabela 1. Twardość wód powierzchniowych.

Klasa	Twardość	
I klasa	do 7,0 mval/dm ³ ,	czyli do 3,5 mmol/dm ³
II klasa	do 11,0 mval/dm ³ ,	czyli do 3,5 mmol/dm ³
III klasa	do 14,0 mval/dm ³ ,	czyli do 7,0 mmol/dm ³

Higieniczno-sanitarne znaczenie twardości wody do picia może być traktowane jako czynnik drugorzędny. Jedynie w przypadkach, gdy ilość soli magnezowych jest bardzo duża (np. chlorku lub siarczanu magnezowego) może to wpływać na smak wody lub wywoływać przejściowe biegunki. Wody bardzo miękkie jak również bardzo twarde mogą być używane do picia bez ujemnego wpływu na zdrowie ich konsumentów. W rzadkich przypadkach niespodziewany gwałtowny wzrost twardości wody może być wskazówką zanieczyszczenia źródła wody do picia (np. studni) fekaliami, które zawierają dużo związków wapnia. Wiąże się to zwykle ze zwiększeniem stężenia takich chemicznych wskaźników zanieczyszczenia jak chlorki i związki azotu.

Z gospodarczo-przemysłowego punktu widzenia woda twarda jest niepożądana ze względu na duże straty mydła w gospodarstwach domowych oraz przemyśle i łatwość tworzenia osadów w postaci kamienia. Poza tym woda twarda powoduje niekiedy podrażnienia skóry przy częstym myciu. Dlatego też zalecane jest, aby woda do celów gospodarczych i do picia nie wykazywała twardości większej od 7,14 mval/dm³.

Wodzie używanej przez różne gałęzie przemysłu stawiane są na ogół specjalne wymagania dotyczące jej twardości. Poza niektórymi gałęziami przemysłu spożywczego, jako woda produkcyjna, dopuszczana jest na ogół tylko woda miękka. Specjalne wymagania stawiane są wodzie stosowanej do zasilania kotłów parowych. Dla takiej wody brana jest pod uwagę nie tylko sama jej twardość, lecz również rodzaj poszczególnych związków wapniowych i magnezowych, powodujących tę twardość. Najbardziej szkodliwy jest siarczan wapniowy, gdyż z niego powstaje, trudny do usuwania, twardy kamień kotłowy. Chlorek magnezowy natomiast wywołuje korozję kotłów parowych.

W tabeli 2 podano opisowe określenia skali twardości wody naturalnej.

Tabela 2. Opisowe określenia skali twardości wody.

Twardość ogólna			Skala twardości
mmol/dm ³	mval/dm ³	st. tward. (°n)	
0,00 – 0,89	0,00 – 1,78	0 – 5	bardzo miękka
0,89 – 1,79	1,78 – 3,57	5 – 10	miękka
1,79 – 2,68	3,57 – 5,35	10 – 15	o średniej twardości
2,68 – 3,57	5,35 – 7,13	15 – 20	o znacznej twardości
3,57 – 5,35	7,13 – 10,70	20 – 30	twarda
powyżej 5,35	powyżej 10,70	powyżej 30	bardzo twarda

Twardość wody można oznaczać następującymi metodami:

- metodą obliczeniową;
- metodą wersenianową dla twardości wody powyżej $0,375 \text{ mval/dm}^3$ (1°N) i wód bardzo miękkich, poniżej tej twardości;
- metodą mydlaną (Clarka)
- metodą palmitynianową (Blachera)

Oznaczanie twardości wody metoda wersenianowa

Do badanej próbki wody wprowadza się roztwór wersenianu dwusodowego, który ma właściwości kompleksometrycznego wiązania różnych jonów metali (kationów). Między innymi wersenian tworzy związki kompleksowe z kationami wapniowymi i magnezowymi. Miareczkowanie kompleksometryczne próbki wody przeprowadza się w obecności wskaźnika, jakim jest czerń eriochromowa. Barwnik ten ma takie właściwości, że tworzy z kationami wapnia i magnezu również związek kompleksowy o zabarwieniu fioletowo-czerwonym w warunkach pH ok. 10. Związki kompleksowe wapnia i magnezu z czernią eriochromową są jednak mniej trwałe niż z wersenianem i w trakcie miareczkowania wody badanej, kationy wapnia i magnezu łączą się w związki kompleksowe z wersenianem. W punkcie końcowym miareczkowania czerń eriochromowa zostaje całkowicie uwolniona z uprzednio powstałych jej związków kompleksowych, co prowadzi do zmiany barwy roztworu z czerwonej na niebieską. Zmiana zabarwienia jest wyraźna gdy jest odpowiednia ilość jonów magnezowych i jest odpowiedni odczyn próbki ($\text{pH} = 10$). W oznaczeniu przeszkadzają:

- mętność wody;
- znaczne ilości substancji organicznych;
- wodorowęglany i węglany w ilości powyżej 6 mval/dm^3 ;
- jony baru, cynku, glinu, kadmu, kobaltu, manganu, miedzi, niklu, ołowiu, strontu i żelaza.

Wykonanie oznaczenia

Odczynniki:

- Badana woda – 50 cm^3
- Kwas solny (lekko zakwasić)
- Roztwór amoniaku (lekko zalkalizować)
- Bufor o pH 10 – $0,8 \text{ cm}^3$ (rozpuścić 70 g chlorku cz.d.a. w wodzie destylowanej, dodać 570 cm^3 stężonego amoniaku i rozcieńczyć wodą do objętości 1 dm^3)
- Czerń eriochromowa – szczypta ($0,1 \text{ g}$)

- 0,01 m roztwór kompleksonu III (wersenianu sodowego) (3,7210 g dwuwodnego wersenianu dwusodowego lub 3,3610 g soli bezwodnej przenieść ilościowo do kolby miarowej i dopełnić do 1

Przebieg oznaczenia:

Odmierzyć 50 cm³ badanej wody do erlenmajerki na 250 cm³, zakwasić lekko kwasem solnym (10 kropel) i ogrzać do wrzenia pod chłodnicą. Roztwór ostudzić i lekko zalkalizować roztworem amoniaku (10 kropel). Do próbki dodać 0,8 cm³ buforu o pH 10 oraz szczyptę (ok. 0,1 g) czerni eriochromowej i całość miareczkować 0,01m roztworem kompleksonu III (wersenianu sodowego) do zmiany zabarwienia roztworu z fioletowo-czerwonego na niebieskie. Oznaczenie powtórzyć dla każdej z badanych próbek wody.

Twardość wody obliczyć z zależności:

$$X = 112,16 \cdot V \cdot m$$

gdzie:

- X – twardość całkowita wody [°n];
- V – ilość kompleksonu III zużyta do miareczkowania [cm³];
- m – stężenie molowe roztworu kompleksonu.

W oparciu o część teoretyczną wyrazić twardość wody w mmol/dm³ i mval/dm³, oraz określić stopień twardości wody w sposób opisowy.

Literatura:

1. Gajkowska-Stefańska L., Guberski S., Gutowski W., Mamak Z., Szperliński Z., 1994: Laboratoryjne badania wody, ścieków i osadów ściekowych. Część 1. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa.
2. Hermanowicz W., Dożańska W., Dojlido J., Kosiorowski B., 1976: Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków. Arkady, Warszawa.
3. Krach H., Jarmutowska A., 1983: Przewodnik do ćwiczeń z chemii drewna i innych polimerów. Część 1. Wydawnictwo SGGW-AR, Warszawa.
4. Skinder N. W., 1995: Chemia a ochrona środowiska. Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa.