

A. V. Koroleva, A. A. Krylovich
**ИЗУЧЕНИЕ И СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЁСТКОСТИ
ВОДЫ: КОМПЛЕКСОНОМЕТРИИ И АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ
СПЕКТРОМЕТРИИ**

Научный руководитель: ассист. С. В. Барченко

Кафедра общей химии

Белорусский государственный медицинский университет, г. Минск

A. V. Koroleva, A. A. Krylovich
**RESEARCH AND COMPARISON OF THE METHODS FOR DETERMINING
THE WATER HARDNESS: COMPLEXOMETRIC AND ATOMIC-EMISSION
SPECTROMETRY**

Tutor: assistant S. V. Barchenko

Department of General Chemistry

Belarusian State Medical University, Minsk

Резюме. Практически ознакомились и сравнили методы определения жёсткости воды: комплексометрический и атомно-эмиссионной спектрометрии.

Ключевые слова: жёсткость, комплексометрия, атомно-эмиссионная спектрометрия.

Resume. Practically got acquainted and compared methods for determining water hardness: complexometric and atomic-emission spectrometry.

Keywords: hardness, complexometry, atomic-emission spectrometry.

Актуальность. Понятие «качество питьевой воды» объединяет в себе состав и физические свойства, от которых зависит ее пригодность к использованию. К сожалению, в современном технологичном и постоянно развивающемся мире качественная вода постепенно становится редкостью. По данным ВОЗ от использования недоброкачественной питьевой воды ежегодно в мире страдает каждый десятый житель планеты. Поэтому в комплекс мероприятий, направляемых на предупреждение негативных последствий влияния потребляемой воды на здоровье человека, ведущее место должен занимать контроль качественных показателей питьевой воды.

В настоящее время контроль качества воды осуществляется по следующим основным показателям: химические составляющие (жёсткость, водородный показатель, общая минерализация, и др.); органолептические и радиационные показатели; микробиологические характеристики; содержание микро- и макроэлементов.

Выбор для исследования такого показателя как жёсткость воды был обусловлен тем, что мы имели возможности на практике изучить два основных метода определения данной характеристики.

Цель: исследование проблем, связанных с качеством воды, изучение методов и целей контроля качества воды, в частности, такой характеристики, как «жёсткость воды».

Задачи:

1. Ознакомиться с двумя основными методами определения общей жёсткости воды: комплексометрии и атомно-эмиссионной спектрометрии.

2. На примерах практического определения общей жесткости сравнить возможности указанных методов.

3. Используя метод атомно-эмиссионной спектроскопии, сравнить количественный и качественный состав образцов воды разных мест локации и происхождения.

Материалы и методы. В качестве материалов исследования были использованы пробы воды: водопроводной (г. Минск, г. Могилев); колодезной и артезианской (Дзержинский р-н, д. Старинки), продажных («Vittel», «Минская», «Минская-4», «Нарзан», «Набеглави»).

Для определения общей жесткости воды использовали методы комплексонометрии и атомно-эмиссионной спектрометрии. Жёсткость воды — совокупность химических и физических свойств воды, связанных с содержанием в ней растворённых солей щелочноземельных металлов, главным образом, кальция и магния (так называемых солей жёсткости). Для численного выражения жесткости воды на практике указывают суммарную концентрацию в ней катионов кальция и магния (в миллиграмм-эквивалентах на литр) или выражают в градусах жёсткости ($1 \text{ оЖ} = 1 \text{ мг-экв/л}$). По величине общей жесткости различают воду мягкую (до 2 оЖ), средней жёсткости (2-10 оЖ) и жесткую (более 10 оЖ) [1].

Комплексонометрия является одним из методов титриметрического анализа, в качестве рабочих в методе используются растворы комплексонов. Наиболее изучено применение этилендиамина тетрауксусной кислоты (ЭДТА), и ее натриевой соли, называемой трилон Б (комплексон III). Метод обладает высокой чувствительностью (до 10^{-3} моль/л), выполняется быстро и просто, имеет высокую избирательность. Рабочие растворы устойчивы. Для установления точки эквивалентности имеется набор цветных индикаторов и разработаны физико-химические методы индикации [2].

Ход анализа: титрование анализируемых проб осуществлялось с помощью раствора трилона Б с установленной концентрацией 0,0917, моль/л; стандартизацию рабочего раствора осуществляли с помощью раствора первичного стандарта (MgSO_4); пробы исследуемой воды разбавляли водой до 100 мл, прибавляли 5 мл аммиачной буферной смеси. (добавление буферной смеси позволяет осуществлять титрование при необходимом значении pH); фиксирование точки эквивалентности осуществлялось с помощью спиртового раствора эриохрома черного Т [3].

Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС) – спектроскопический метод анализа, основанный на измерении интенсивности электромагнитного излучения оптического диапазона, испускаемого термически возбужденными свободными атомами или одноатомными ионами.

Для анализа исследуемых проб воды нами использовался атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой серии iSP6300 Duo [4]. Индуктивно-связанная плазма (ИСП) характеризуется высокой стабильностью, низким уровнем шумов и малой величиной фонового сигнала. Достоинства метода АЭС-ИСП хорошо известны: одновременный многоэлементный анализ большого числа элементов в диапазоне от 10^{-7} до 100%, хорошую повторяемость измерений, незначительные матричные влияния, диапазон линейности градуировочной зависимости составляет несколько порядков величин концентрации, градуировка очень проста, имеется воз-

возможность плавно регулировать условия атомизации и возбуждения. Благодаря таким возможностям приборов метод АЭС-ИСП становится доминирующим в аналитических лабораториях предприятий и организаций и идеально подходит для анализа питьевых, природных и сточных вод [5].

Результаты и их обсуждение. Результаты исследований представлены в таблицах.

Табл. 1. Показатели жесткости воды, определённые методами комплексонометрии и АЭС-ИСП

№	Образец воды	Метод комплексонометрии		Метод АЭС		
		$V_{\text{ср}}$ (трБ), мл	ОЖ, мг-экв/л	$\Sigma(\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+})$, мг-экв/л	Ca^{2+} , мг-экв/л	Mg^{2+} , мг-экв/л
1.	г. Минск, Московский р-н (водопровод)	4,4	4, 0348	4, 2955	2, 9972	1, 2983
2.	г. Могилев, (водопровод)	4,5	4, 1265	4, 3864	3, 5713	0, 8151
3.	Дзержинский р-н, д. Старинки (колодец)	2,0	1, 834	1, 9415	1, 661	0, 2805
4.	Дзержинский р-н, д. Старинки (скважина)	4,2	3, 8514	4, 0005	2, 7364	1, 2641
5.	«Минская», питьевая артезианская, негазированная	4,9	4, 4933	4, 7073	3, 2815	1, 4258
6.	«Vittel», природная минеральная, негазированная (минерализация 0,588 г/л) Франция, ист. Виттель Бон Сурс	5,9	5, 413	5, 7628	4, 067	1, 6958

Как можно видеть (таблица 1), оба метода дают сопоставимые результаты, хотя безусловно метод атомно-эмиссионной спектроскопии более точен. Показатели жесткости воды для всех анализируемых проб, как водопроводных, так и продажных, соответствуют нормативам физиологической полноценности для питьевой воды в соответствии с действующими в РБ санитарными правилами и нормами (оптимальная жесткость – 1,5 – 7 мг-экв/л) [6].

Табл. 2. Показатели общей жесткости в пробах продажных природных и минеральных вод, заявленных производителями и измеренных методом АЭС-ИСП

№	Образец воды	Ca^{2+} , мг /л	Mg^{2+} , мг/л	$\Sigma(Ca^{2+}, Mg^{2+})$, мг-экв/л
1.	«Нарзан», минеральная, природной газации (минерализация 2,0 – 3,5 г/л). Россия, Савропольский край	200 – 500	50 – 150	14, 2 – 37, 5
	Метод АЭС	337, 00	70, 30	22, 7087
2.	«Набеглави», гидрокарбонатная, натриевая (минерализация 3,5 – 5,9 г/л) Грузия, с. Набеглави	36 – 112	34 – 120	4,6 – 15, 6
	Метод АЭС	99, 92	85, 30	10, 41
3.	«Vittel», природная минеральная, негазированная (минерализация 0,999 г/л) Франция, ист. Виттель Тран Сурс	205	40	13, 58
	Метод АЭС	199, 84	39, 14	13, 25
4.	«Vittel», природная минеральная, негазированная (минерализация 0,588 г/л) Франция, ист. Виттель Бон Сурс	94	20	6, 37
	Метод АЭС	81, 34	20, 35	5, 76
5.	«Минская-4», минеральная природная (минерализация 3,2 – 4,7 г/л)	Меньше 100	Меньше 100	Меньше 13
	Метод АЭС	66, 03	25, 53	5, 68
6.	«Минская», артезианская (скважень № 8,9), (минерализация <0,5 г/л; ОЖ < 7,0)	80	30	6, 5
	Метод АЭС	65, 63	17, 11	4, 71

Сравнивая полученные значения (таблица 2), можно увидеть, что они соответствуют заявленным производителями воды. Этот факт является свидетельством проведения предварительной бальнеологической экспертизы, и написанному на этикетках можно доверять. Ожидаемо высокая жесткость минеральных вод «Нарзан» и «Набеглави», по сравнению с белорусскими водами, подтверждает тот факт, что состав воды зависит в первую очередь от природы водоносных горизонтов, в котором она залегает. Интересным фактом для нас стало достаточно сильное различие в показателях жесткости, почти в два раза, воды одной торговой марки «Vittel», что, возможно, связано с уникальностью каждой скважины, с тем, в каком разрезе она находится.

Табл. 3. Сравнение характеристик проб воды, исследованных методом АЭС, одного места локации, но разной глубины залегания

Пробы воды	К,мг/л	Na,мг/л	S,мг/л	P,мг/л	Ca,мг/л	Mg,мг/л	ОЖ,мг-экв-л
Дзержинский р-н д. Старинки (колодец)	20.628	9.292	7.894	0.103	33.219	3.366	1, 9415

Дзержинский р-н, д.Старинки (скважина)	1.275	5.122	0.818	0,014	54.728	15.169	4, 0003
---	-------	-------	-------	-------	--------	--------	---------

Как мы видим (таблица 3), колодезная вода мягкая, но гораздо «богаче» артезианской, на калий, натрий, серу, фосфор, что, возможно, является следствием нарушения гидрогеохимического фона подземных вод вследствие внесения в почву минеральных и органических удобрений. Это согласуется со статистическими данными о повышенном содержании таких компонентов, как Na⁺, K⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻ и др. в зонах интенсивного сельскохозяйственного загрязнения, особенно для неглубоко залегающих подземных(колодезных) вод [6].

Табл. 4. Сравнение характеристик артезианской и водопродной воды, исследованных методом АЭС-ИСП

Пробы воды	K, мг/л	Na, мг/л	Ca, мг/л	Mg, мг/л	Mn, мг/л	Fe, мг/л	Zn, мг/л	S, мг/л	P, мг/л	ОЖ, мг-экв/л
г. Минск, (водопровод)	2.29	5. 89	59.94	15.58	0.0134	0.0635	0.0188	4.68	0.017	4.2955
«Минская», артезианская	2.72	17.35	65.63	17.11	0.0009	0.0014	0.0007	14.87	0.014	4.7073

Сравнительный анализ количественных характеристик артезианской и водопродной воды показывает (таблица 4), что они практически сопоставимы, что согласуется со статистическими данными для подземных вод РБ на участках, не испытывающих хозяйственных загрязнений [6]. Но вот железа, цинка, марганца в водопродной воде больше. Объяснить это можно, если учитывать тот факт, что даже в очищенную коммунальными службами воду в городах могут попадать вредные вещества из источников водоснабжения и системы трубопроводов. Практически в любой стране мира водопродная вода не рекомендуется для питья без дополнительной очистки, поэтому бутилированная вода становится нормой жизни. При этом следует помнить, что даже не минеральные, а природные воды разной локации, могут иметь различные показатели, а употребление большого количества минеральной воды, в качестве замены водопродной воды, может привести к дисбалансу в работе организма.

Выводы:

1. Определение жёсткости воды методами комплексонометрии и атомно-эмиссионной спектроскопии дает сопоставимые результаты, что позволяет использовать более доступный и менее дорогостоящий метод комплексонометрии для данных целей. Однако метод АИС – ИСП становится доминирующим в аналитических лабораториях вследствие возможности одновременного анализа большого числа элементов,

высокой точности измерений и высокой чувствительности от 10-4 %.

2. Показатели жёсткости воды в РБ колеблется в пределах нормы, независимо от места забора пробы и глубины залегания водоносных слоев, и на участках, не испытывающих хозяйственных загрязнений, удовлетворяет основным требованиям европейского и белорусского стандартов.

3. Количественный и качественный состав исследуемых продажных вод соответствует указанным производителем на этикетках, что является следствием обязательной бальнеологической экспертизы.

Литература

1. Жесткая вода: нормы, вред для человека и техники [Электронный ресурс]. <http://sistemyochistkivody.ru/zhestkaya-voda.html> (дата обращения: 27.03.2019).

2. Комплексометрия: сущность метода, общая характеристика, область применения. Металл-индикаторы, механизм их действия [Электронный ресурс]. <https://studfiles.net/preview/2823912/page:8/> (дата обращения: 01.01.2019).

3. Барковский, Е. В. Общая химия: учебное пособие / Е. В. Барковский, С. В. Ткачев, Л. Г. Петрушенко – Минск: Вышэйшая школа. – 2013. – 319 с.

4. Беяцкий, В. Н. Основы методов атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии; учеб.- метод. пособие / В. Н. Беяцкий. – Минск. БГМУ. – 2015. – 40 с.

5. Атомно-эмиссионная спектроскопия [Электронный ресурс]. <http://carem.pro/aes> (дата обращения: 27.03.2019).

6. Кудельский, А. В. Качество пресных подземных вод Беларуси / А. В. Кудельский – Минск Химия: праблемы выкладання, №9 – 2008. – С. 17-24.