



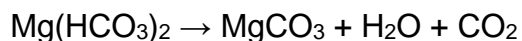
9. Oznaczanie twardości wody

Twardość wody

Twardość wody powodują rozpuszczone w niej sole wapnia, magnezu i metali wielowartościowych. Rozróżnia się następujące rodzaje twardości wody

- twardość węglanowa (Tw)
- twardość nie węglanowa zwana stałą (Ts)
- twardość ogólna lub całkowita (To)

Twardość węglanowa (Tw) zwana też przemijającą spowodowana jest obecnością kwaśnych węglanów wapnia i magnezu. Twardość tę można usunąć przez zagotowanie wody.



Twardość nie węglanowa (Ts) spowodowana jest zawartością w wodzie chlorków, azotanów, siarczanów, krzemianów i innych rozpuszczalnych soli wapnia i magnezu.

Twardość ogólna (To) jest sumą twardości węglanowej i nie węglanowej

$$(\text{To}) = (\text{Tw}) + (\text{Ts})$$

Twardość wody wyraża się w następujących jednostkach;

- 1^o twardości miliwalowej = 20 mg jonów $\text{Ca}^{2+}/\text{dm}^3$ lub = 12 mg jonów $\text{Mg}^{2+}/\text{dm}^3$ H_2O
- 1^o twardości (niemiecki) = 10 mg CaO/dm^3 H_2O



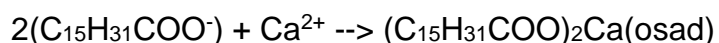
- 1° twardości (francuski) = 10 mg CaCO₃/dm³ H₂O
- 1° twardości (niemieckiej) = 0,357 miliwali CaO/dm³ H₂O
- 1 miliwal CaO/dm³ H₂O = 2,8°n.

Twardość wód naturalnych, w zależności od ich pochodzenia, zawiera się w granicach od 8 do 30 stopni niemieckich. Klasyfikację wód według stopni twardości podano w poniższej tabeli

| Twardość wody (n°) | Rodzaj wody |
|--------------------|---------------|
| 0 do 4 | Bardzo miękka |
| 4 do 8 | Miękka |
| 8 do 20 | Twarda |
| ponad 20 | Bardzo twarda |

Nadmierna twardość wody jest zjawiskiem niepożądanym zarówno w procesach przemysłowych (kotły parowe, układy chłodnicze, przemysł włókienniczy), jak i dla celów konsumpcyjnych. Podczas ogrzewania na ściankach garnków, kotłów itp. powstaje kamień kotłowy, który pogarsza przewodnictwo cieplne, co w konsekwencji powoduje straty energetyczne, jak również może być przyczyną poważnych awarii.

W gospodarstwie domowym nadmierna twardość wody powoduje większe zużycie środków piorących. W tym wypadku jony wapnia i magnezu wiążą się z resztą kwasu tłuszczowego i wytrącają się w postaci trudno rozpuszczalnych soli wyższych kwasów tłuszczowych.





Zmiękczenie wody

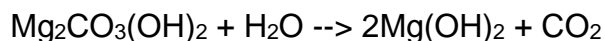
Zmiękczenie wody nazywamy procesy prowadzące do całkowitego lub częściowego usunięcia rozpuszczalnych soli wapnia, magnezu oraz niektórych wielowartościowych metali.

Rozróżniamy cztery podstawowe metody zmiękczenia wody:

- Destylacja
- metody termiczne
- metody chemiczne
- metody fizykochemiczne

Destylacja daje pełne odmineralizowanie wody, jednak w przemyśle ze względu na wysokie koszty energii cieplnej rzadko znajduje zastosowanie.

Metody termiczne. Pod wpływem ogrzewania powyżej 37°C następuje termiczny rozpad kwaśnych węglanów wapnia i magnezu.



Metodą tą można usunąć wyłącznie twardość węglanową.

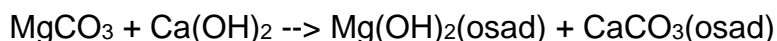
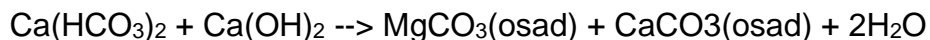
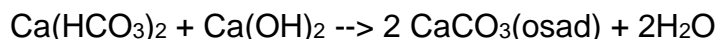
Nawet w przypadku braku twardości nie węglanowej pozostaje twardość resztkowa (ok. 2°n) wskutek częściowej rozpuszczalności wytrąconych węglanów wapnia i magnezu.



Metoda termiczna nadaje się do wstępnego zmiękczenia wody przed zastosowaniem innych metod.

Metody chemiczne polegają na wytrącaniu nierozpuszczalnych osadów lub na wiązaniu w związki kompleksowe jonów wapnia i magnezu:

- metoda sodowo-wapienna. Wodę zadaje się wapnem gaszonym i sodą. Wapno obniża twardość węglanową (przemijającą).



Powstające podczas zmiękczenia nierozpuszczalne węglany wapnia i magnezu w postaci osadów zostają odfiltrowane lub osiadają na dnie zbiornika. Zmiękczenie sodowo-wapienne jest stosunkowo tanie, ale wymaga dużych zbiorników ze względu na powolne opadanie osadów CaCO_3 i MgCO_3 . Stosując tę metodę można zmiękczyć wodę do twardości około 2^on.

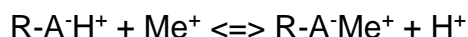
- Metoda fosforanowa. Fosforan trójsodowy reaguje z jonami wapnia i magnezu tworząc nierozpuszczalne fosforany





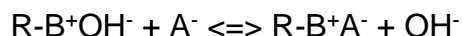
Metody fizykochemiczne.

Są to metody oparte głównie na zastosowaniu *jonitów*. Jonity albo wymiennicze jonowe są to ciała stałe nieorganiczne lub organiczne nierozpuszczalne w wodzie, które mają zdolność wymiany własnych jonów z jonami otaczającego je roztworu. Reakcja przebiega na powierzchni ziaren jonitu. Jonity zdolne do wymiany kationów nazywamy *kationitami*, a jonity zdolne do wymiany anionów nazywamy *anionitami*. Kationity wymieniają swe jony wodorowe na kationy metali znajdujące się w wodzie, według reakcji



gdzie: R - szkielet polimeru, A⁻ - grupa anionowa związana z polimerem (-SO₃⁻, -COO⁻)

W procesie wymiany jonowej rozpuszczone w wodzie jony metali wypierają z kationu jony wodorowe. Jony metali są zatrzymywane na powierzchni ziaren kationitu, a jony wodorowe przechodzą do wody powodując wzrost jej kwasowości. Woda po przejściu przez kationit zostaje wprowadzona na anionit, na którym związane zostają aniony, zgodnie z reakcją;



gdzie: R - szkielet polimeru, B⁺ - grupa kationowa atomowo związana z polimerem (-NH₃⁺, =NH₂⁺)

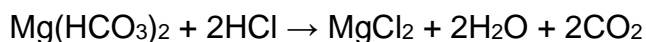
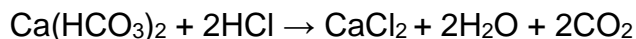
Znajdujące się w wodzie aniony zatrzymywane są na powierzchni anionitu, a równoważna ilość jonów wodorotlenowych OH⁻ przechodzi do wody. Jony te reagują z jonami wodorowymi H⁺, pochodzącymi z wymiany kationów tworząc cząsteczki wody. Jonity regeneruje się przepuszczając przez kationity dostatecznie stężony roztwór kwasu, a przez anionity roztwór zasady. procesy regeneracji jonitów można opisać równaniami:





Oznaczanie twardości

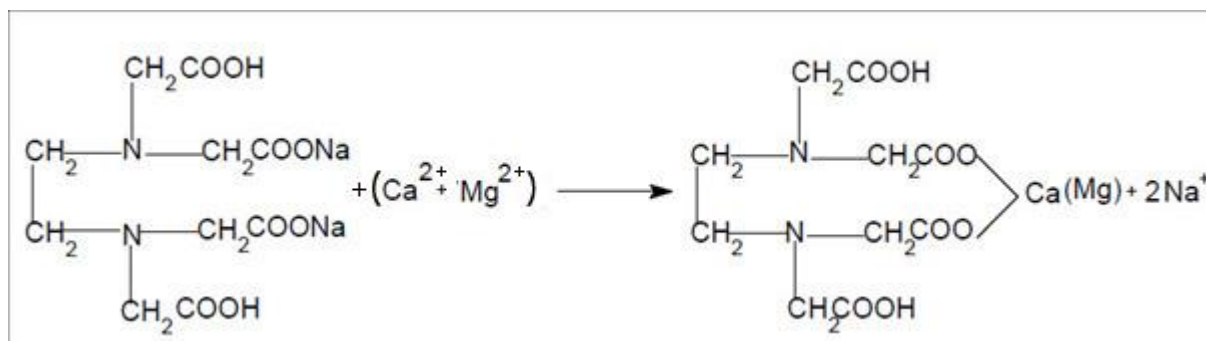
Twardość węglanową oznacza się acydemetrycznie, miareczkując próbkę wody kwasem solnym wobec oranżu metylowego. Podczas miareczkowania wodorowęglany wapnia i magnezu reagują z kwasem solnym wg równań reakcji:



Zmiana zabarwienia wskaźnika wskazuje na koniec miareczkowania.

Twardość całkowitą wody można obliczyć, przeliczając na stopnie twardości lub minimole oznaczone oddzielnie zawartości wapnia i magnezu w wodzie. Częściej jednak oznacza się twardość wody bezpośrednio. Wszystkie stosowane dawniej metody zostały zastąpione lepszą pod każdym względem metodą miareczkową z użyciem EDTA (wersenian sodowy).

W reakcji z EDTA (wersenian sodowy) jony Ca^{2+} i Mg^{2+} tworzą kompleksy wg reakcji:



Reakcję przeprowadza się w obecności czerni eriochromowej T jako wskaźnika. Początkowo wersenian sodowy reaguje z wolnymi jonami Ca^{2+} i Mg^{2+} (nie związanymi w kompleks z czernią eriochromową T). Po całkowitym ich związaniu rozpadają się nietrwałe kompleksy Ca^{2+} i Mg^{2+} z czernią eriochromową T (kolor winnoczerwony) i na ich miejscu tworzą się bardzo trwałe, bezbarwne kompleksy Ca^{2+} i Mg^{2+} z EDTA, a roztwór zmienia barwę z winnoczerwonej na niebieską. Oznaczanie wykonuje się w zbuforowanym roztworze o pH ok. 10.

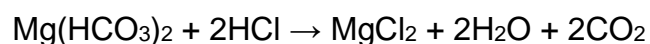
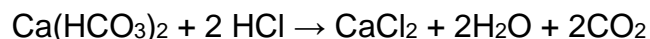


Twardość wody jest to ogół właściwości wody, które są skutkiem obecności przede wszystkim jonów wapnia (Ca^{2+}) i magnezu (Mg^{2+}) oraz innych metali. Twardością całkowitą nazywana jest zawartość jonów magnezu i wapnia przeliczona na tlenek wapnia. Na twardość całkowitą (ogólną) składa się twardość przemijająca i trwała.

Ćwiczenie 1.

Oznaczanie twardości przemijającej wody wodociągowej

Oznaczenie twardości przemijającej wody polega na miareczkowaniu określonej ilości badanej wody roztworem kwasu solnego o znanym stężeniu w obecności wskaźnika. Podczas miareczkowania wodorowęglany wapnia i magnezu reagują z kwasem solnym wg równań reakcji:



Zmiana zabarwienia wskaźnika wskazuje na koniec miareczkowania.

WYKONANIE ĆWICZENIA

Sprzęt:

- kolba stożkowa,
- biureta,
- pipety
- cylinder miarowy

Odczynniki:

- HCl, 0.02M
- oranż metylowy



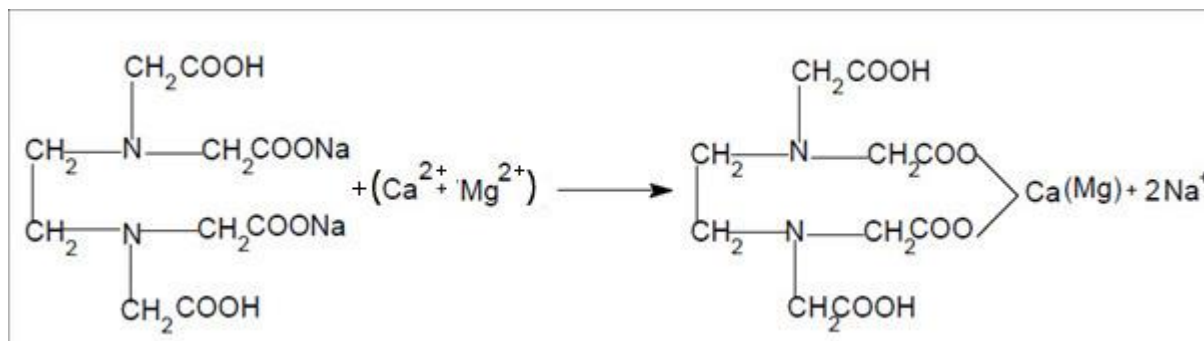
Opis ćwiczenia:

Do kolby stożkowej odmierzyć pipetą 50cm³ wody wodociągowej, dodać 2 krople oranżu metylowego. Napęlić biuretę roztworem HCl do kreski oznaczonej „0” i miareczkować przygotowaną wodę ze wskaźnikiem dodając do niej kroplami z biurety roztwór kwasu do momentu zmiany zabarwienia z żółtego na różowe. Odczytać na biurecie objętość zużytego roztworu HCl. Miareczkowanie powtórzyć. W razie dużej rozbieżności wyników (powyżej 0,5 cm³) wykonać miareczkowanie trzeci raz. Do obliczeń wziąć średnią z uzyskanych wyników. W obliczeniach twardości przemijającej uwzględnić, że 1 cm³ HCl odpowiada 2,8 mg CaO.

Ćwiczenie 2.

Oznaczenie twardości ogólnej metodą wersenianową

Oznaczenie twardości ogólnej polega na miareczkowaniu badanej próbki wody z dodatkiem buforu amonowego (o pH 10) roztworem wersenianu dwusodowego o znanym stężeniu wobec czerni eriochromowej jako wskaźnika. W takim środowisku jony wapnia i magnezu, które są odpowiedzialne za twardość wody, reagują z wersenianem wg równań reakcji:



**Sprzęt:**

- kolba stożkowa,
- biureta,
- pipety kalibrowane

Odczynniki:

- 0.01M roztwór wersenianu dwusodowego EDTA-Na,
- bufor amoniakalny,
- czerń eriochromowa T

Opis ćwiczenia:

Celem lepszego uchwycenia końca miareczkowania, wskazane jest zastosowanie roztworu porównawczego: analizowanej wody zawierającej takie same ilości roztworu buforowego i wskaźnika. Należy więc do dwóch kolb stożkowych odmierzyć pipetą po 50 cm³ wody wodociągowej, dodać po 1 cm³ buforu amoniakalnego oraz po 5 kropli czerni eriochromowej T. Pierwszy roztwór należy potraktować jako wzorzec koloru, natomiast drugi miareczkować 0,02M roztworem EDTA-Na do momentu zmiany zabarwienia z czerwonego na niebieskie. Odczytać na biurecie objętość zużytego roztworu wersenianu. Miareczkowanie powtórzyć.

Ćwiczenie 3.**Oznaczanie twardości przemijającej i ogólnej wody destylowanej****Sprzęt:**

- kolby stożkowe (2 sztuki),
- biureta,
- pipety kalibrowane

Odczynniki:

- roztwór HCl, 0.02M
- oranż metylowy,
- 0.01M roztwór wersenianu dwusodowego EDTA-Na,
- czerni eriochromowej T,
- bufor amoniakalny



Opis ćwiczenia:

Pobrać dwie próbki wody destylowanej po 50 cm³. Jedną miareczkować jak w ćwiczeniu 1, drugą, jak w ćwiczeniu 2.

Ćwiczenie 4.

Oznaczanie twardości przemijającej i ogólnej wody zmiękczonej metodą termiczną.

Sprzęt:

- kolby stożkowe (2 sztuki),
- biureta,
- pipety kalibrowane

Odczynniki:

- roztwór HCl 0.02M,
- oranż metylowy,
- 0.01M roztwór wersenianu dwusodowego EDTA-Na,
- bufor amoniakalny,
- czerni eriochromowej T

Opis ćwiczenia:

Okolo 150 cm³ wody wodociągowej zagotować w zlewce na płytce umieszczonej na trójnogu nad palnikiem. Po ostudzeniu do temperatury pokojowej pobrać dwie próbki po 50 cm³ zmiękczonej wody. Jedną miareczkować jak w ćw.1., drugą, jak w ćw. 2.



Opracowanie wyników

Na podstawie wyników miareczkowania obliczyć twardość przemijającą według wzoru (1) oraz twardość ogólną korzystając ze wzoru (2). Wyniki zebrać w tabeli na arkuszu sprawozdania.

Na podstawie wartości twardości ogólnej zakwalifikować wodę wodociągową, zmiękczoną na kolumnie jonitowej i zmiękczoną metodą termiczną do odpowiedniej klasy. Obliczenia wykonać na podstawie wzorów:

$$T_{W_{przem}} = V_{kW} \cdot [^{\circ}n] \quad (1)$$

$$T_{W_{og}} = \frac{V_{EDTA} \cdot 0.2 \cdot 1000}{V_W} [^{\circ}n] \quad (2)$$

V_{kW} - objętość kwasu zużyta na zmiareczkowanie badanej wody [cm^3],

V_W - objętość wody wzięta do oznaczenia [cm^3],

V_{EDTA} - objętość wersenianu dwusodowego zużyta na zmiareczkowanie wody [cm^3],

0.2 - współczynnik przeliczeniowy – 1 cm^3 roztworu wersenianu dwusodowego odpowiada 0.2 $^{\circ}n$.