

УДК 543.3

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ МАРГАНЦА НА ТОЧНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕСТКОСТИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ В УСЛОВИЯХ РЕАЛЬНОЙ ЛАБОРАТОРНОЙ ПРАКТИКИ

Серищева И.С., студентка гр. ХНм-241, магистрант
Научный руководитель: Ченская В.В., доцент кафедры ХТНВиН, к.х.н.
Кузбасский государственный технический университет
имени Т.Ф. Горбачева, г. Кемерово

1. Актуальность и постановка проблемы

Общая жесткость — один из нормируемых параметров, определяющих пригодность воды для питья, технического использования и бытовых нужд. Регламентируемое СанПиН 1.2.3685-21 предельное значение составляет 7 мг-экв/л. Превышение норматива способствует развитию мочекаменной болезни, нарушению баланса электролитов, образованию плотных отложений (накипи) в нагревательном оборудовании и снижению его ресурса. С другой стороны, избыточно мягкая вода ускоряет коррозию металлических трубопроводов и рассматривается как фактор риска сердечно-сосудистых патологий из-за выведения необходимых солей.

Органолептически повышенная жесткость выявляется по горьковатому привкусу и появлению осадка после кипячения. Однако инструментальный контроль проводят титрованием трилоном Б. Стандартная методика (ГОСТ 31954-2012, метод А) использует индикатор эриохром черный Т и считается надежной. Тем не менее сложный матричный состав природных вод создает предпосылки для мешающих эффектов со стороны катионов переходных металлов.

Согласно указаниям ГОСТ, маскирование марганца требуется лишь при концентрациях >2 мг/дм³. Однако практическая работа показывает, что уже в интервале 0,05–0,1 мг/дм³ (так называемая «серая зона») возникают систематические погрешности, связанные с взаимодействием Mn^{2+} с индикатором. Данная работа систематизирует эти наблюдения и дает количественную оценку эффекта.

2. Объекты и методы

Исследования выполнены на базе санитарно-гигиенической лаборатории (группа исследования воды и почвы, филиал ФБУЗ «ЦГиЭКО»). В качестве основного объекта использовалась реальная проба питьевой воды со следующими характеристиками:

- общая жесткость — 10,4 мг-экв/л;
- содержание марганца — 0,09 мг/дм³ (на уровне 90% от ПДК);
- сухой остаток — 764 мг/дм³;
- концентрации железа (0,07 мг/дм³) и других мешающих ионов не превышают 0,3 ПДК.

Определение жесткости проводили по ГОСТ 31954-2012 (раствор трилона Б — 25 ммоль/дм³, индикатор — эриохром черный Т). Для проверки воспроизводимости были выполнены три серии измерений:

1. стандартная методика (без дополнительной обработки);
2. введение стандартного образца (СО) раствора кальция для оценки правильности;
3. предварительное осаждение марганца с последующим титрованием.

Концентрацию марганца определяли вольтамперометрическим методом (комплекс СТА, МУ 08-47/174).

3. Полученные результаты

3.1. Выявление визуального эффекта.

При рутинном контроле обратили внимание на то, что в одной пробе цвет в конце титрования переходит из винно-красного в голубой не резко, а будто размыто, с задержкой. Из-за этого легко перетитровать проскочив нужную точку конца титрования. А в пробах из другого водозабора, где марганца почти нет, переход четкий. Заподозрили именно марганец. Его комплекс с эриохромом черным Т, хоть и слабее, чем у кальция с магнием, всё равно достаточно прочный

3.2. Количественная оценка погрешности.

Результаты определений показали следующее. По стандартной методике средняя жесткость вышла 11,1 мг-экв/л — это на 0,7 мг-экв/л выше аттестованного значения (его определили методом добавок). Относительное завышение — около 6,7%. Если перед титрованием осадить марганец, жесткость падает до 10,4 мг-экв/л, и это уже почти совпадает с опорным значением. Дополнительный контроль с добавкой СО по кальцию при концентрации марганца 0,09 мг/дм³ дал расхождение 5–8%.

Таким образом, марганец в концентрациях, которые по ГОСТ ещё не требуют маскирования, даёт систематическое завышение жёсткости на 5–7%. Для воды с жёсткостью у границы норматива (6–7 мг-экв/л) это не абстрактная проблема: погрешность запросто превращает нормальную воду в бракованную либо, наоборот, маскирует нарушение.

4. Практические рекомендации для лабораторий

На основании полученных данных предлагается следующий алгоритм.

1. Расширенный контроль качества.
При обнаружении марганца на уровне $\geq 0,05$ мг/дм³ (даже ниже порога маскирования по ГОСТ) в каждой серии измерений выполнять определение с добавкой СО по кальцию. Расхождение более 5 % от аттестованного значения свидетельствует о необходимости коррекции.
2. Устранение мешающего эффекта.
Вносить 5–10 капель раствора гидроксиламина гидрохлорида на 100 мл пробы до добавления индикатора. Процедура описана в ГОСТ 31954-2012, но должна применяться превентивно в случае сомнительных концентраций Mn^{2+} .

3. Валидация на локальных типах вод. Каждая лаборатория, работающая с подземными или поверхностными водами, содержащими переходные металлы, должна провести собственную валидацию методики, включив тест на мешающее влияние марганца (и, при необходимости, железа, алюминия, фосфатов).
4. Внутренний лабораторный регламент. Целесообразно разработать и утвердить стандартную операционную процедуру (СОП) «Учет мешающих влияний при определении жесткости» как часть системы внутреннего контроля качества.

5. Выводы

Возьмем концентрацию марганца $0,09 \text{ мг/дм}^3$. Это даже чуть ниже официального норматива для питьевой воды ($0,1 \text{ мг/дм}^3$), но она уже дает завышение жесткости на 5–7%. Цифры получены из серийных определений, так что это не случайность.

Отчего так выходит? Марганец связывается с индикатором эриохромом черным Т, и комплекс получается достаточно стабильным, чтобы тянуть смену цвета. В итоге конечная точка титрования расплывается, лаборант вынужден доливать титрант — отсюда и завышенные цифры.

На практике я бы предложила менять подход. Не ждать формальных требований ГОСТ (там про маскирование при такой концентрации ничего нет), а ввести собственную планку повышенного внимания — $0,05 \text{ мг/дм}^3$ по марганцу. Как только переход цвета стал размытым — сразу маскировать гидроксиламина гидрохлоридом, без лишних раздумий. Это сэкономит кучу времени, которое затрачивается на перетитрование, реактивов и поможет избежать недостоверных результатов анализа.

Зачем всё это? Жесткость — показатель, который бьет по многим узлам: от накипи в чайниках до работы водогрейных котлов и систем водоподготовки. Ошибиться на 7% вблизи норматива (6–7 мг-экв/л) — значит либо пропустить некачественную воду, либо забраковать нормальную.

Список литературы

1. Об утверждении санитарных правил и норм СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания» : Постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 28.01.2021 № 2.
2. Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека [Электронный ресурс] – Режим доступа: URL: <https://www.59fbuz.ru/press-center/news/vred-zhestkoy-vody-dlya-zdorovya/> (дата обращения - 29.03.2026)
3. Группа компаний «Water» [Электронный ресурс] — Режим доступа: URL: http://www.water.ru/bz/digest/banbas-hursh_water.php. (дата обращения - 29.03.2026)
4. ГОСТ 31954-2012 Вода питьевая. Методы определения жесткости. — М. : Стандартинформ, 2013. — 20 с.

5. Область аккредитации испытательной лаборатории (центра) филиала ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Кемеровской области — Кузбассе» в г. Гурьевске, городе Салаире и Гурьевском районе. — Г. Гурьевск: Филиал ФБУЗ «ЦГиЭКО», 2024.

6. МУ 08-47/174. Воды природные, питьевые и очищенные сточные. Вольтамперометрический метод измерения массовых концентраций марганца, сурьмы и висмута. — М., 2004. — 24 с.

7. Аналитическая химия [Электронный ресурс] – Режим доступа: URL: https://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/r_3_3.htm. (дата обращения - 29.03.2026)