

Προσδιορισμός της ολικής σκληρότητας νερού

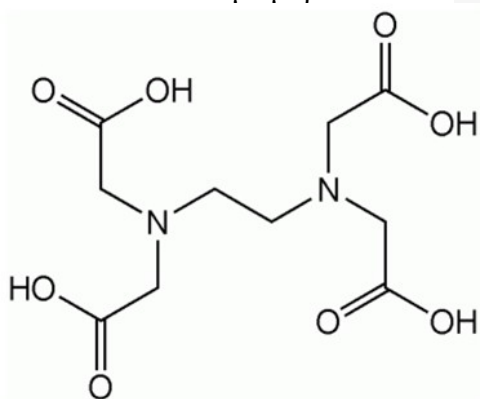
Τα ανθρακικά και τα όξινα ανθρακικά άλατα αυτών των δύο μετάλλων (ασβέστιο και μαγνήσιο) αποτελούν την **παροδική σκληρότητα** του νερού. Η παροδική σκληρότητα ονομάζεται και ανθρακική σκληρότητα και είναι ίση με την ανθρακική αλκαλικότητα. Η παροδική σκληρότητα οφείλεται στα κατιόντα τα οποία απομακρύνονται με το βρασμό του νερού (διαδικασία καταβύθισης, λεβητόλιθος $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$, χρήση ιονανταλλακτικών ρητινών).

Τα χλωριούχα, νιτρικά, θειικά, φωσφορικά, πυριτικά και χουμικά άλατα του ασβεστίου και μαγνησίου αποτελούν την **μόνιμη σκληρότητα** του νερού.

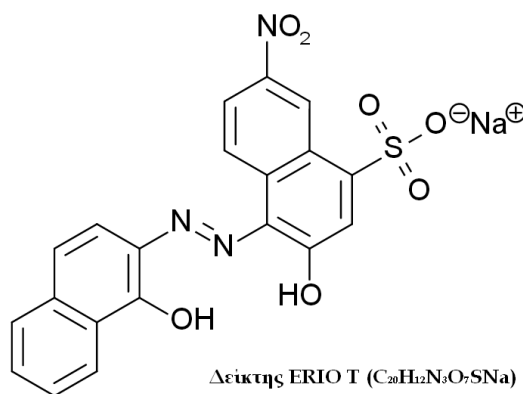
Το άθροισμα των δύο επιμέρους μεγεθών μας δίνει την ολική σκληρότητα. Ισχύει δηλαδή η σχέση:

$$\text{Ολική Σκληρότητα} = \text{Παροδική Σκληρότητα} + \text{Μόνιμη Σκληρότητα}$$

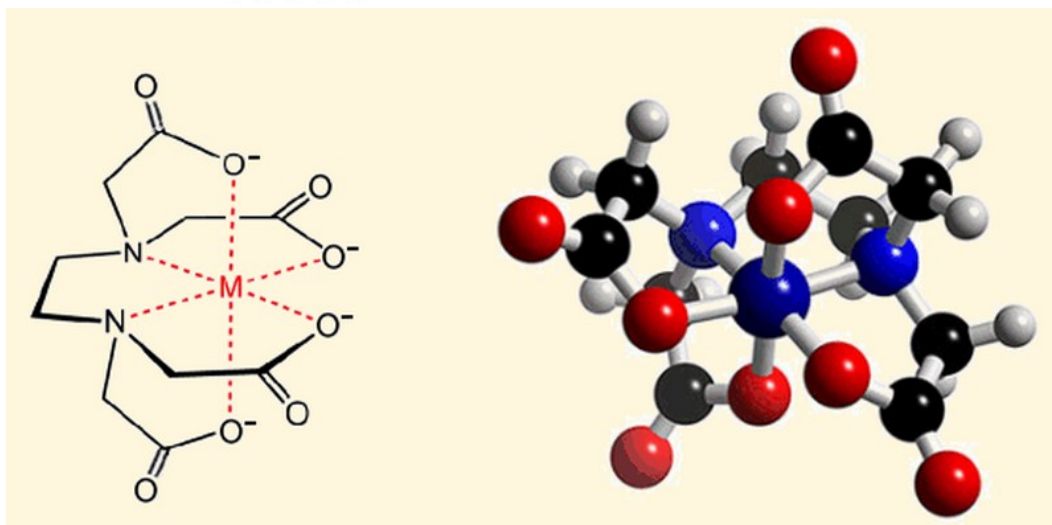
Ο προσδιορισμός της ολικής σκληρότητας γίνεται με συμπλοκομετρική τιτλοδότηση με τη χρήση του πρότυπου αντιδραστηρίου EDTA (EthyleneDiamineTetraacetic Acid δηλ. Αιθυλενο-Διαμινο-Τετραοξικό Οξύ ή εδετικό οξύ με μοριακό τύπο $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$) και δείκτη μελανού εριοχρώματος ERIO-T (Eriochrom Black T με μοριακό τύπο $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_7\text{SNa}$).



EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$)



Δείκτης ERIO T ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_7\text{SNa}$)



Σύμπλοκο μετάλλου M με το EDTA. Το μόριο του EDTA περιβάλλει σαν "κλωβός" το μεταλλικό ιόν. Το EDTA σχηματίζει σταθερά σύμπλοκα σχεδόν με το σύνολο των μεταλλικών κατιόντων. Η σταθερότητα των συμπλόκων αυτών οφείλεται στις πολλές θέσεις σύνδεσης του μορίου του EDTA (μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων ατόμων αζώτου και οξυγόνου), το οποίο είναι ένας τυπικός **πολυσχιδής** (ή **πολυδοντικός**) **υποκαταστάτης** (multidentate ligand).

Ε.Κ.Φ.Ε. Ν. Ευρυτανίας, Επιμέλεια Καγιάρας Νικόλαος - Φυσικός
Εργαστηριακή διδασκαλία των Φυσικών Μαθημάτων

Η ολική σκληρότητα μετράται σε διάφορα συστήματα. Οι πιο συνηθισμένες μονάδες μέτρησης είναι οι γερμανικοί βαθμοί ($^{\circ}\text{d}$), οι γαλλικοί βαθμοί ($^{\circ}\text{f}$) και οι αμερικανικοί (ppm CaCO_3).

- 1 γερμανικός βαθμός ($^{\circ}\text{d}$) αντιστοιχεί σε $1\text{mg CaO}/100\text{mL}$ δείγματος νερού
- 1 γαλλικός βαθμός ($^{\circ}\text{f}$) αντιστοιχεί σε $1\text{mg CaCO}_3/100\text{mL}$ δείγματος νερού
- 1 αμερικάνικος βαθμός (ppm CaCO_3) αντιστοιχεί σε $1\text{mg CaCO}_3/1000\text{mL}$ δείγματος νερού (ppm : parts per million)

Πίνακας με χαρακτηρισμό του νερού σε σχέση με την σκληρότητα:

Οι τιμές της σκληρότητας του νερού διαφέρουν από τόπο σε τόπο. Στην χώρα μας το νερό χαρακτηρίζεται από ελαφρώς σκληρό νερό ως και πολύ σκληρό νερό. Στον παρακάτω πίνακα μπορείτε να δείτε τον χαρακτηρισμό του νερού με βάση την σκληρότητα του.

| Χαρακτηρισμός Νερού | $^{\circ}\text{d}$ | ppm CaCO_3 |
|---------------------|--------------------|---------------------|
| Πολύ μαλακό νερό | 0 – 4 | 0 – 70 |
| Μαλακό νερό | 4 – 8 | 70 – 150 |
| Ελαφρώς σκληρό νερό | 8 – 14 | 150 – 250 |
| Μέτρια σκληρό νερό | 14 – 18 | 250 – 320 |
| Σκληρό νερό | 18 – 24 | 320 – 420 |
| Πολύ σκληρό νερό | > 24 | > 420 |

Ογκομετρικός προσδιορισμός (τιτλοδότηση) σκληρότητας σε δείγμα νερού

Στόχος της παρακάτω άσκησης είναι να προσδιοριστεί η ολική σκληρότητα του δείγματος νερού.

Ο προσδιορισμός της ολικής σκληρότητας γίνεται συμπλοκομετρικά με τη χρήση πρότυπου αντιδραστήριου EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ – $\text{Mr}_{(\text{EDTA})} = 292,25$) και δείκτη μελανού εριοχρώματος ERIO-T ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_7\text{SNa}$).

Η πιο συνηθισμένη εμπορική μορφή του EDTA είναι το ένυδρο άλας νατρίου ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ με $\text{Mr}=416,2$)

Στις συμπλοκομετρικές τιτλοδοτήσεις/ ογκομετρήσεις το ισοδύναμο σημείο εντοπίζεται συνήθως οπτικά με τους ονομαζόμενους μεταλλοχρωμικούς δείκτες (π.χ. το ERIO T) ή ποτενσιομετρικά με καταγραφή του δυναμικού ενδεικτικού ηλεκτροδίου (π.χ. εκλεκτικό ηλεκτρόδιο) αποκρινόμενου στην ενεργότητα του ογκομετρούμενου κατιόντος.

Όταν το ERIO T χρησιμοποιείται ως μεταλλοχρωμικός δείκτης σε μια τιτλοδότηση/ ογκομέτρηση με πρότυπο διάλυμα EDTA τότε το χαρακτηριστικό μπλε τελικό σημείο της τιτλοδότησης/ ογκομέτρησης επιτυγχάνεται όταν προστίθεται επαρκής ποσότητα πρότυπου διαλύματος EDTA ώστε τα μεταλλικά ιόντα (κυρίως ιόντα Ca^{2+} ή Mg^{2+}) του προς τιτλοδότηση/ ογκομέτρηση δείγματος να δημιουργήσουν σύμπλοκα με το EDTA και αφήνοντας ελεύθερο το μόριο του δείκτη ERIO T το δείγμα αποκτά μπλε χρώμα.



Η αλλαγή χρώματος του δείκτη ERIO T

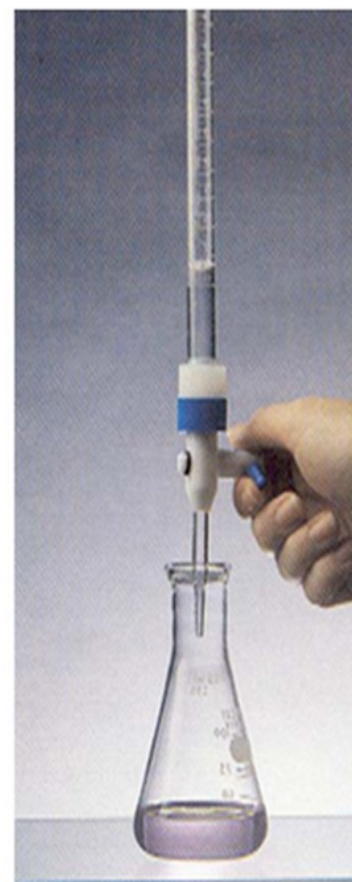
- Αριστερά (κόκκινη μορφή ERIO T) σε διάλυμα με ιόντα Ca^{2+} ή Mg^{2+} ή άλλων μεταλλικών ιόντων οπότε σχηματίζει κόκκινα σύμπλοκα μ' αυτά.
- Δεξιά (μπλε μορφή ERIO T) σε ρυθμιστικό διάλυμα με $\text{pH}=10$ και χωρίς ελεύθερα ιόντα Ca^{2+} ή Mg^{2+} ή άλλων μεταλλικών ιόντων.



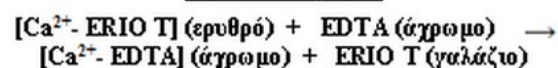
Αντίδραση δείκτη:



Κύρια ογκομέτρηση:



Τελικό σημείο:



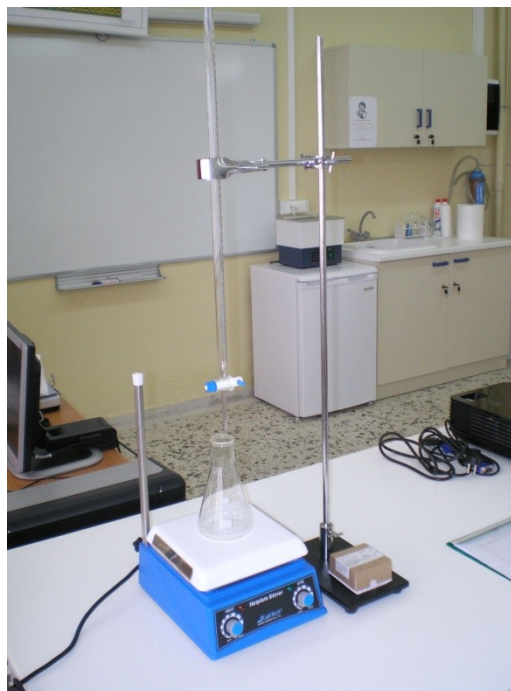
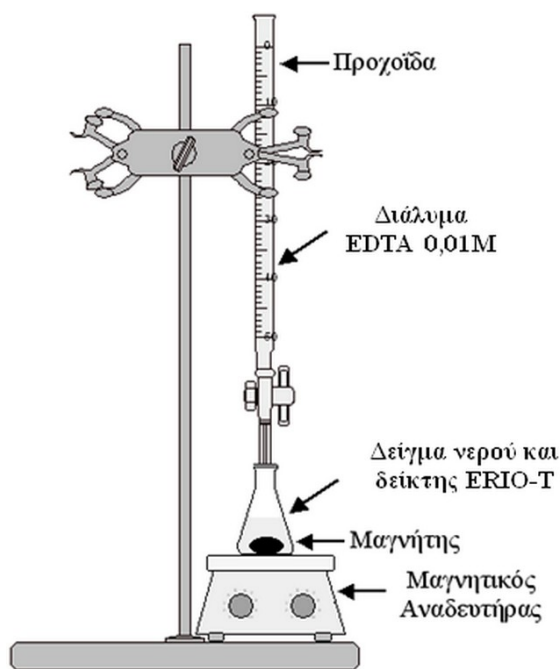
Ε.Κ.Φ.Ε. Ν. Ευρυτανίας, Επιμέλεια Καγιάρας Νικόλαος - Φυσικός
Εργαστηριακή διδασκαλία των Φυσικών Μαθημάτων

Απαιτούμενα όργανα:

1. Προχοΐδα, ορθοστάτης, σύνδεσμος και μεταλλική λαβίδα
2. Ογκομετρικοί κύλινδροι 10mL & 100ml
3. Κωνική φιάλη των 250mL
4. Ποτήρι ζέσης των 250mL
5. Γυάλινο χωνί
6. Σιφόνιο πλήρωσης των 10 mL και ελαστικό roire (πληρωτής σιφωνίων)
7. Υδροβολέας, μεταλλική σπάτουλα, σταγονόμετρο

Αντιδραστήρια:

1. Πρότυπο διάλυμα ένυδρου άλατος Na EDTA 0,01M (0,4162g EDTA σε 100ml H_2O)
2. Ρυθμιστικό διάλυμα pH=10 (Αραιώνουμε 57mL πυκνής NH_3 και 6,75g NH_4Cl με απεσταγμένο νερό σε τελικό όγκο 100 mL)
3. Δείκτης ERIO-T (κόκκοι) ή αλκοολικό διάλυμα ERIO-T 0,5% w/v (0,5g ERIO-T σε 100ml αιθανόλης)
4. Δείγμα νερού προς προσδιορισμό της σκληρότητάς του
5. pH μετρικά χαρτιά



ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

- 1) Πραγματοποιούμε την διάταξη του παραπάνω σχήματος.
- 2) Γεμίζουμε την προχοΐδα με πρότυπο διάλυμα EDTA 0,01 M και σημειώνουμε στον παρακάτω πίνακα την αρχική ένδειξη της προχοΐδας.
- 3) Στην κωνική φιάλη των 250 mL τοποθετούμε 50 mL από το προς ανάλυση δείγμα νερού.
- 4) Προσθέτουμε στην κωνική φιάλη, με την βοήθεια του ογκομετρικού κυλίνδρου των 10mL, 3 mL από το ρυθμιστικό διάλυμα με pH=10.

Ε.Κ.Φ.Ε. Ν. Ευρυτανίας, Επιμέλεια Καγιάρας Νικόλαος - Φυσικός
Εργαστηριακή διδασκαλία των Φυσικών Μαθημάτων

5) Επίσης, προσθέτουμε στην κωνική φιάλη μερικούς κόκκους (ελάχιστη ποσότητα) του δείκτη ERIO-T (ή 4-5 σταγόνες του αλκοολικού διαλύματος ERIO-T 0,5% w/v) μέχρις ότου το χρώμα του διαλύματος να γίνει βιολετί.

6) Ογκομετρούμε με το πρότυπο διάλυμα EDTA μέχρις ότου αλλάξει το χρώμα του διαλύματος από βιολετί σε γαλάζιο. Προσοχή, δεν σταματάμε στο ενδιάμεσο μωβ χρώμα, αλλά στο γαλάζιο.

7) Ελέγχουμε το pH του διαλύματος (να είναι περίπου 10). Αν όχι τότε προσθέτουμε 1-2 mL απ' το ρυθμιστικό διάλυμα και μερικούς κόκκους (ελάχιστη ποσότητα) ERIO-T.

8) Αν το χρώμα παραμείνει σταθερό γαλάζιο για 2-3 λεπτά, η ογκομέτρηση έχει τελειώσει. Αν το χρώμα μεταβληθεί σε βιολετί – μωβ, τότε συνεχίζουμε στάγδην την προσθήκη πρότυπου διαλύματος μέχρι το χρώμα να παραμένει σταθερό γαλάζιο.

9) Σημειώνουμε, στον παρακάτω πίνακα την τελική ένδειξη της προχοΐδας και υπολογίζουμε τον όγκο του διαλύματος EDTA που καταναλώσαμε για την τιτλοδότηση των 50 mL του δείγματος νερού.

10) Επαναλαμβάνουμε τα βήματα 2 έως και 9 για ένα ακόμη δείγμα νερού.

11) Τέλος υπολογίζουμε τον μέσο όρο του όγκου του πρότυπου διαλύματος EDTA που χρησιμοποιήθηκε για την τιτλοδότηση των 50 ml των δύο δειγμάτων νερού.

| | Αρχικός όγκος πρότυπου δ/τος EDTA στην προχοΐδα (mL) | Τελικός όγκος πρότυπου δ/τος EDTA στην προχοΐδα (mL) | Όγκος του πρότυπου δ/τος EDTA που χρησιμοποιήθηκε (mL) |
|---|--|--|--|
| 1 ^η ογκομέτρηση | | | |
| 2 ^η ογκομέτρηση | | | |
| Μέσος όρος του όγκου του πρότυπου δ/τος EDTA που χρησιμοποιήθηκε (mL) | | | |

12) Υπολογίζουμε την σκληρότητα του νερού δεδομένου ότι η στοιχειομετρική αναλογία της αντίδρασης είναι:

1 mol EDTA αντιστοιχεί σε 1 mol CaCO₃ ή σε 1mol CaO

ή σε **1mL** χρησιμοποιηθέντος δ/τος EDTA αντιστοιχεί σε **1,12°d** ή **2°f** ή **20ppm**
Υπολογισμοί:.....
.....
.....

13) Άρα η σκληρότητα του νερού είναι:

α. °d (σε γερμανικούς βαθμούς – δηλ. σε mg CaO/100mL δείγματος)

β. °f (σε γαλλικούς βαθμούς – δηλ. σε mg CaCO₃/100mL δείγματος)

γ. ppm CaCO₃ (σε αμερικάνικους βαθμούς - δηλ. σε mg CaCO₃/1000mL δείγματος)

14) Συνεπώς το νερό χαρακτηρίζεται:.....

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

⇒ Το νερό του υδροφόρου ορίζοντα περιέχει τα ιόντα: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- .

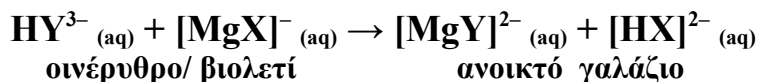
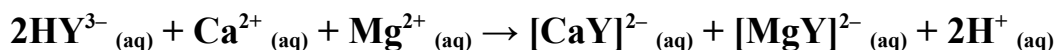
Η προέλευση των ιόντων Ca^{2+} , Mg^{2+} και HCO_3^- οφείλεται στη διάλυση ασβεστόλιθου και δολομίτη δηλ. στη δράση όξινου υπόγειου νερού πάνω σε ασβεστολιθικά πετρώματα π.χ.:



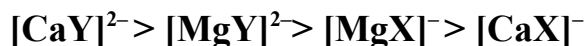
⇒ Χημικές αντιδράσεις κατά την τιτλοδότηση νερού με EDTA

Σε αλκαλικό περιβάλλον (pH=10) το EDTA $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ή H_4Y δίνει ιόντα Y^{4-} ή HY^{3-} , όπου $\text{Y}^{4-} = (\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8)^{4-}$

Σε αλκαλικό περιβάλλον (pH=10) ο μεταλλικός δείκτης Eriochrome Black T (ERIO-T) H_3X δίνει ιόν HX^{2-} (με χρώμα ανοικτό γαλάζιο)



Κατάταξη (κατά σειρά ελαττούμενης σταθερότητας) των σύμπλοκων ιόντων του Ca^{2+} και Mg^{2+} που υπάρχουν συνολικά στο ογκομετρούμενο δείγμα νερού πριν από το τελικό σημείο



⇒ Το pH του διαλύματος κατά την τιτλοδότηση πρέπει να είναι περίπου 10 γιατί:

- Σε pH>10 τα κατιόντα Ca^{2+} και Mg^{2+} καθιζάνουν ως: $\text{CaCO}_3(s)$, $\text{MgCO}_3(s)$, $\text{Ca}(\text{OH})_2(s)$ και $\text{Mg}(\text{OH})_2(s)$.
- Σε pH<10 δεν παρατηρείται σαφής αλλαγή χρώματος στο τελικό σημείο, διότι ο δείκτης υπάρχει και υπό την ερυθρά μορφή του H_2X^- (το ποσοστό σε H_2X^- αυξάνεται καθώς το pH ελαττώνεται).

⇒ Τα διαλύματα EDTA πρέπει να φυλάγονται σε φιάλες από πολυαιθυλένιο και όχι από γυαλί για αποφυγή μόλυνσεως, επειδή το EDTA προσβάλλει το γυαλί.

⇒ Το σκληρό νερό δεν είναι πόσιμο, εμποδίζει την απορρυπαντική δράση του σαπουνιού, δημιουργεί εύκολα «πουρί» στις σωληνώσεις και τις οικιακές συσκευές κτλ.

[Ar(Ca)=40, Ar(C)=12, Ar(O)=16, Ar(N)=14, Ar(H)=1]

Ε.Κ.Φ.Ε. Ν. Ευρυτανίας, Επιμέλεια Καγιάρας Νικόλαος - Φυσικός
Εργαστηριακή διδασκαλία των Φυσικών Μαθημάτων

ΠΗΓΕΣ:

- 1) Θέμα Χημείας Πανελληνίου Μαθητικού Διαγωνισμού για την επιλογή στην 10η Ευρωπαϊκή Ολυμπιάδα Επιστημών EUSO 2012 – ΠΑΝΕΚΦΕ <http://www.ekfe.gr/portal/>
- 2) Αναλυτική Χημεία. Ποσοτική Ανάλυση. Τεύχος Β' (2^η έκδοση), Γ.Σ. Βασιλικιώτης, Υπηρεσία Δημοσιευμάτων Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη 1980
- 3) Σημειώσεις Εργαστηρίου Αναλυτικής Χημείας, Ι. Πασχαλίδης, Πανεπιστήμιο Κύπρου 2005
- 4) Εργαστήριο Ποιοτικού Ελέγχου Υλικών, Γ. Κοτονιά, Εκδ. Ίδρυμα Ευγενίδου, Αθήνα 1995
- 5) http://en.wikipedia.org/wiki/Eriochrome_Black_T
- 6) http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_EDTA.htm