

ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΗΣ ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΙΟΝΤΩΝ ΧΛΩΡΙΟΥ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ

Ονοματεπώνυμο:.....

Η σκληρότητα είναι μία παράμετρος της ποιότητας του νερού που σχετίζεται με την περιεκτικότητα αυτού σε άλατα του ασβεστίου και του μαγνησίου.

Προσωρινή σκληρότητα είναι αυτή που οφείλεται στα ανθρακικά και όξινα ανθρακικά άλατα του ασβεστίου και του μαγνησίου. Μόνιμη σκληρότητα είναι αυτή που οφείλεται σε χλωριούχα, νιτρικά, θειικά, φωσφορικά και πυριτικά άλατα του ασβεστίου και του μαγνησίου. Ολική σκληρότητα είναι το άθροισμά τους.

Ολική σκληρότητα = Προσωρινή σκληρότητα + Μόνιμη σκληρότητα

Μετά το πέρας αυτής της εργαστηριακής άσκησης θα είστε σε θέση να:

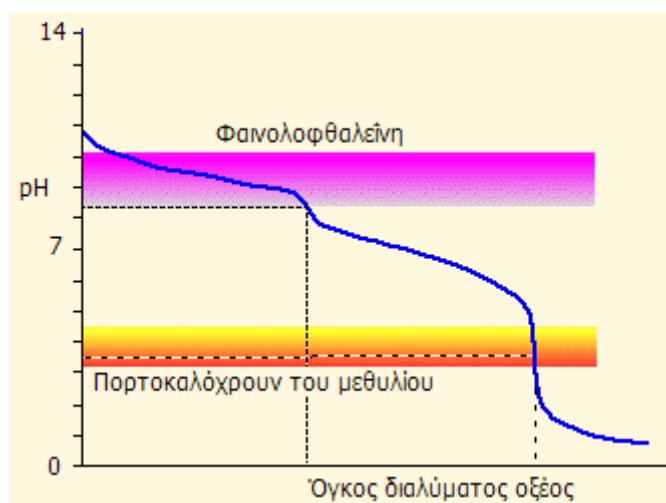
- Παρασκευάζετε διάλυμα ορισμένης συγκέντρωσης (πρότυπο διάλυμα).
- Αραιώνετε ένα διάλυμα με την απαιτούμενη ποσότητα διαλύτη ώστε η τελική συγκέντρωση του διαλύματος να είναι η επιθυμητή.
- Χειρίζεστε σωστά την προχοΐδα κατά την εκτέλεση ογκομετρήσεων.
- Χρησιμοποιείτε τον κατάλληλο δείκτη για τον προσδιορισμό του τελικού σημείου μιας ογκομέτρησης.

Α) Παροδική ή προσωρινή σκληρότητα

Τα ανθρακικά και τα όξινα ανθρακικά άλατα προσδιορίζονται με ογκομέτρηση εξουδετέρωσης, με πρότυπο διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (HCl) 0,1M (οξυμετρία) παρουσία δείκτη φαινολοφθαλεΐνης και ηλιανθίνης αντίστοιχα. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι κατά σειρά:



Το τελικό σημείο της πρώτης αντίδρασης αντιστοιχεί σε pH περίπου 8,2 και πιστοποιείται με την αλλαγή του χρώματος του δείκτη φαινολοφθαλεΐνης από ροζ σε άχρωμο, ενώ το τελικό σημείο της δεύτερης αντίδρασης αντιστοιχεί σε pH περίπου 3,5 και πιστοποιείται με την αλλαγή του χρώματος του δείκτη ηλιανθίνης από κίτρινο σε κόκκινο.



Σχεδιασμός φύλλου εργασίας: Καμβΐσιος Ευάγγελος
Απόφοιτος ΑΠΘ τμήματος Χημείας



Στην περίπτωση του πόσιμου νερού θεωρούμε πως όλη η ποσότητα των ανθρακικών βρίσκεται υπό τη μορφή HCO_3^- και για αυτό χρησιμοποιείται μόνο ο δείκτης ηλιανθίνης (πορτοκαλί του μεθυλίου).



Απαιτούμενα αντιδραστήρια:

- Πρότυπο διάλυμα HCl 0,1M
- Δείκτης ηλιανθίνης (πορτοκαλί του μεθυλίου)
- Πόσιμο νερό προς ανάλυση

Τιτλοδότηση διαλύματος HCl

Σε σφαιρική φιάλη των 100 mL γεμίζουμε μέχρι τη μέση με απιονισμένο νερό, έπειτα προσθέτουμε 10 mL πυκνού διαλύματος HCl και συμπληρώνουμε με νερό.



ΠΡΟΣΟΧΗ: Κατά την αραιώση πυκνών οξέων, προσθέτεις, υπό ελαφρά ανάδευση, το οξύ στο νερό. Ποτέ το αντίστροφο.

Έπειτα σε κωνική φιάλη των 250 mL βάζουμε 10 mL από το αραιωμένο διάλυμα του HCl προσθέτουμε 20–30 mL απιονισμένου νερού και 3–4 σταγόνες δείκτη φαινολοφθαλεΐνης.

Ογκομετρούμε με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,1M.



ΠΡΟΣΟΧΗ: Το πυκνό υδροχλωρικό οξύ είναι ατμίζον. Τόσο οι ατμοί του όσο και το διάλυμά του έχουν διαβρωτική επίδραση στους ανθρώπινους ιστούς και προσβάλλουν το αναπνευστικό σύστημα, τα μάτια και το δέρμα. Γι' αυτό εργαζόμαστε σε απαγωγό αερίων λαμβάνοντας όλα τα απαραίτητα προστατευτικά μέτρα.



Αν το υδροχλωρικό οξύ δεν έχει την απαιτούμενη συγκέντρωση, το αραιώνουμε ώστε η συγκέντρωσή του να γίνει 0,1M.

Πειραματική διαδικασία:

Μεταφέρουμε 100 mL νερού σε κωνική φιάλη των 250 mL και προσθέτουμε λίγες σταγόνες δείκτη ηλιανθίνης.

Στην προχοΐδα μεταφέρεται το πρότυπο διάλυμα HCl 0,1M και ογκομετρούμε μέχρι αλλαγής του χρώματος του διαλύματος από κίτρινο σε κόκκινο. Σημειώνεται ο όγκος του προτύπου διαλύματος V_{HCl} που καταναλώθηκε.

$$\text{Σκληρότητα νερού σε γερμανικούς βαθμούς} = 2,8 \cdot V_{\text{HCl}}$$

όπου V_{HCl} είναι ο όγκος του πρότυπου διαλύματος HCl που καταναλώθηκε σε mL.

1 Γερμανικός βαθμός ($^{\circ}\text{d}$) = 1 mg CaO /100 mL νερού



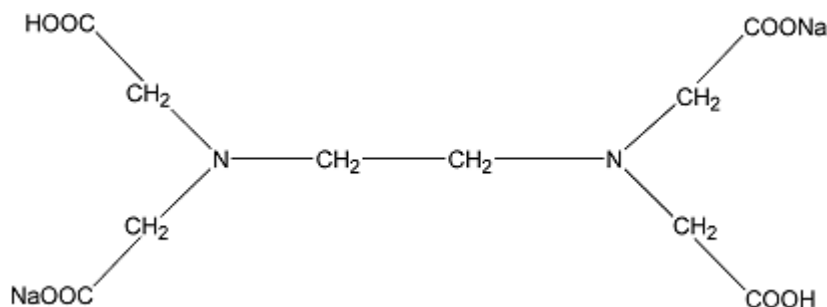
Χαρακτηρισμός	$^{\circ}\text{d}$
Μαλακό	4-8
Ελαφρώς σκληρό	8-14
Μέτρια σκληρό	14-18
Σκληρό	18-24



Αχρηστεμένη αντίσταση πλυντηρίου λόγω αλάτων

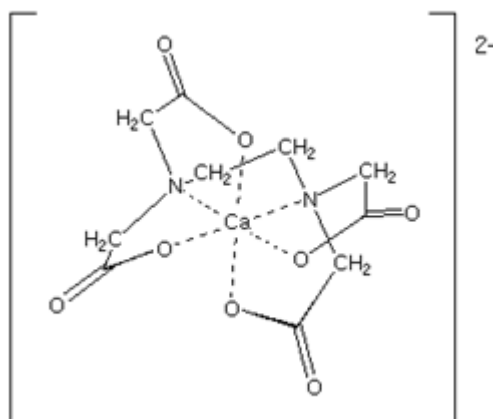
B) Ολική σκληρότητα

Η ολική σκληρότητα του νερού προσδιορίζεται με συμπλοκομετρική ογκομέτρηση των ιόντων Ca^{2+} και Mg^{2+} χρησιμοποιώντας ως πρότυπο διάλυμα δινάτριο άλας του αιθυλενοδιαμινοτετραοξικού οξέος (E.D.T.A.)



παρουσία δείκτη μέλανος εριοχρώματος T (E.B.T.).

Το E.D.T.A ενώνεται με ένα κατιόν μετάλλου σε αναλογία 1:1 αναδιπλώνοντας το σχήμα του σχηματίζοντας σύμπλοκο της μορφής:



και σε $pH = 10$ η δέσμευση του μετάλλου από το E.D.T.A. είναι ποσοτική.

Ο δείκτης E.B.T. (eriochrom black T) ονομάζεται μεταλλικός δείκτης και με ιόντα Ca^{2+} και Mg^{2+} δίνει σύμπλοκα κόκκινου χρώματος.

Κατά την ογκομέτρηση με EDTA, όσο κάνουμε προσθήκη του EDTA τα ιόντα των μετάλλων M^{2+} σχηματίζουν άχρωμα σύμπλοκα μαζί του. Στο ισοδύναμο σημείο εξαντλούνται τα M^{2+} και το διάλυμα αποκτά μπλε χρώμα που οφείλεται στον ελεύθερο δείκτη E.B.T.



Ογκομέτρηση με τη χρήση EDTA



Απαιτούμενα αντιδραστήρια:

- Διάλυμα E.D.T.A. 0,01M.
- Ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ με $\text{pH} = 10$.
- Διάλυμα δείκτη E.B.T.

Πειραματική διαδικασία:

Μεταφέρουμε 100 mL νερού σε κωνική φιάλη των 250 mL, προσθέτουμε 2 mL ρυθμιστικού διαλύματος ($\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$) και λίγες σταγόνες δείκτη E.B.T.

Στην προχοΐδα μεταφέρεται το πρότυπο διάλυμα E.D.T.A. 0,01M και ογκομετρούμε μέχρι αλλαγής του χρώματος του διαλύματος από κόκκινο σε μπλε. Σημειώνεται ο όγκος του διαλύματος $V_{\text{E.D.T.A.}}$ που καταναλώθηκε.

$$\text{Σκληρότητα νερού σε γερμανικούς βαθμούς} = 0,56 \cdot V_{\text{E.D.T.A.}}$$

όπου $V_{\text{E.D.T.A.}}$ ο όγκος του διαλύματος EDTA σε mL που καταναλώθηκε.

Η σκληρότητα του νερού μετριέται σε mg/L ή (ppm) CaCO_3 και σε Γαλλικούς ($^\circ\text{f}$), Αγγλικούς ($^\circ\text{e}$) ή Γερμανικούς ($^\circ\text{d}$) βαθμούς.

$$1 \text{ ppm} = 0,1 \text{ }^\circ\text{f} = 0,0556 \text{ }^\circ\text{d} = 0,07 \text{ }^\circ\text{e}$$



Αγωγιμότητα & Σκληρότητα

Η κύρια αιτία της σκληρότητας του νερού οφείλεται στην ύπαρξη των διαλυμένων σε αυτό ιόντων ασβεστίου και μαγνησίου τα οποία καθιστούν το νερό καλό αγωγό του ηλεκτρισμού και του προσδίδουν μια αγωγιμότητα.

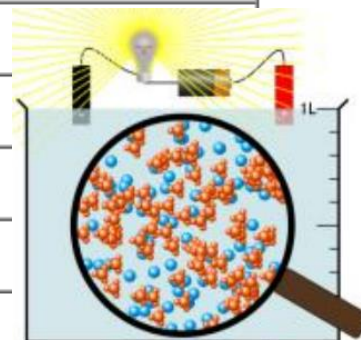
Μετρώντας την αγωγιμότητα του νερού μπορούμε να υπολογίσουμε κατά προσέγγιση την σκληρότητά του.

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα (G) είναι το αντίστροφο της αντίστασης (R) και εκφράζει την ευκολία με την οποία το ηλεκτρικό ρεύμα περνάει μέσα από κάποιο υλικό σώμα.

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{V}$$

Μονάδα μέτρησης της ηλεκτρικής αγωγιμότητας σύμφωνα με το Διεθνές σύστημα μονάδων (SI) είναι το Siemens (S).

ppm	$\mu\text{S/cm}$	
0-70	0-140	πολύ μαλακό νερό
70-150	140-300	μαλακό νερό
150-250	300-500	κάπως σκληρό νερό
250-320	500-640	αρκετά σκληρό νερό
320-420	640-840	σκληρό νερό
>420	>840	πολύ σκληρό νερό



Προσδιορισμός των ιόντων χλωρίου του νερού

Τα ιόντα χλωρίου είναι ευρέως διαδεδομένα στη φύση σαν άλατα νατρίου, καλίου και ασβεστίου και προέρχονται από τη διάβρωση των βράχων. Υπόγειοι υδροφόροι που ευρίσκονται κοντά στην ακτή μπορεί να παρουσιάσουν πολύ υψηλές συγκεντρώσεις ιόντων χλωρίου λόγω της διείσδυσης θαλασσινού νερού.



Αποδεκτή τιμή ιόντων χλωρίου στο πόσιμο νερό είναι τα 200 mg/L.

Η μέθοδος που θα ακολουθήσουμε για τον προσδιορισμό των ιόντων χλωρίου είναι η αργυρομετρία. Με τον όρο αργυρομετρία αναφέρονται στην Αναλυτική Χημεία όλες οι ογκομετρήσεις καταβύθισης με πρότυπο διάλυμα ιόντων αργύρου (πχ AgNO_3) και βασίζεται στον σχηματισμό δυσδιάλυτου άλατος χαρακτηριστικού χρώματος με αποτέλεσμα την εμφάνιση θολερότητας στο ογκομετρούμενο διάλυμα.



Μπορεί όμως να χρησιμοποιηθεί και στον προσδιορισμό των ανιόντων βρωμίου και ιωδίου τα οποία επίσης σχηματίζουν με τα κατιόντα αργύρου δυσδιάλυτα άλατα:



Στη μέθοδο αυτή (μέθοδος Mohr) χρησιμοποιείται ως δείκτης το χρωμικό κάλιο K_2CrO_4 το οποίο με τα κατιόντα αργύρου που περισσεύουν μετά την καταβύθιση του χλωριούχου αργύρου σχηματίζει κεραμέρυθρο ίζημα χρωμικού αργύρου Ag_2CrO_4 το οποίο σηματοδοτεί το τέλος της ογκομέτρησης.



A

B

Γ

Δ

A: Πριν την προσθήκη του πρότυπου διαλύματος AgNO_3 ο δείκτης K_2CrO_4 χρωματίζει κίτρινο το δείγμα νερού.

B: Με την προσθήκη του διαλύματος AgNO_3 έχουμε σχηματισμό λευκού αιωρήματος AgCl το οποίο αν το αφήσουμε σε ηρεμία θα καθιζάνει στον πυθμένα του δοχείου.

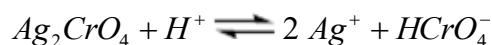
Γ: Ξεκινά ο σχηματισμός του Ag_2CrO_4 και το δείγμα αποκτά ερυθρό/ροζ χρώμα.

Δ: Αν συνεχιστεί η προσθήκη του πρότυπου διαλύματος AgNO_3 το διάλυμα αποκτά καστανέρυθρο χρώμα που σηματοδοτεί το τέλος της ογκομέτρησης.



Παράγοντες που επηρεάζουν την ογκομέτρηση:

α) Η ενεργός οξύτητα: Σε χαμηλές τιμές pH σχηματίζονται διχρωμικά ανιόντα όπως βλέπουμε στις αντιδράσεις:



τα οποία δεν καθιζάνουν με τα κατιόντα αργύρου ελαττώνοντας σημαντικά την ευαισθησία της μεθόδου.

Από την άλλη σε υψηλές τιμές pH τα κατιόντα αργύρου καταβυθίζονται υπό μορφή δυσδιάλυτου υδροξειδίου του αργύρου: $\text{Ag}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{AgOH} (s)$

Γι' αυτό η ογκομέτρηση θα πρέπει να εκτελείτε σε ουδέτερα διαλύματα με $pH = 7$. Τούτο επιτυγχάνεται δι αναμείξεως χρωμικών και διχρωμικών ιόντων τα οποία εξασκούν ρυθμιστική δράση διατηρώντας το pH του διαλύματος στο $7 \pm 0,1$.

β) Η θερμοκρασία: Η διαλυτότητα του σχηματιζόμενου χρωμικού αργύρου αυξάνεται αυξανόμενης της θερμοκρασίας με αποτέλεσμα να μειώνεται και πάλι η ευαισθησία της μεθόδου. Γι' αυτό η ογκομέτρηση θα πρέπει να εκτελείται σε θερμοκρασία δωματίου.



Απαιτούμενα αντιδραστήρια:

- Πρότυπο διάλυμα AgNO_3 0,05M
- Δείκτης K_2CrO_4 5% w/v (~0,5 mL)

Πειραματική διαδικασία:

- Σε κωνική φιάλη των 250 mL τοποθετούμε 50 mL του προς ανάλυση δείγματος νερό και αραιώνουμε με την προσθήκη 50 mL απιονισμένου νερού.
- Προσθέτουμε στην κωνική φιάλη 5–10 σταγόνες δείκτη K_2CrO_4 5% w/v και το δείγμα του νερού χρωματίζεται κίτρινο.
- Γεμίζουμε την προχοΐδα με το πρότυπο διάλυμα AgNO_3 0,05M και ογκομετρούμε μέχρις ότου αλλάξει το χρώμα του δείγματος σε κεραμέρυθρο (το χρώμα πρέπει να παραμένει σταθερό για 1-2 λεπτά).



Παρατηρήσεις: Θα αναμένετο μερική καταβύθιση Ag_2CrO_4 προ του τελικού σημείου. Εν τούτοις έχει διαπιστωθεί πειραματικά ότι ξεκινά η καταβύθιση του χρωμικού αργύρου μετά την ποσοτική καταβύθιση των χλωριούχων ανιόντων.

Προκειμένου να διαπιστωθεί το τελικό σημείο της ογκομέτρησης (σχηματισμός ιζήματος χρωμικού αργύρου), προστίθεται κατά τι μεγαλύτερη ποσότητα ιόντων αργύρου από όσα απαιτούνται για την καταβύθιση των χλωριούχων ανιόντων. Το πρόβλημα αυτό λύνεται με την **τυφλή ογκομέτρηση**. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται αντικαθιστώντας το δείγμα του νερού με απιονισμένο. Η διαφορά των δύο όγκων θα δώσει τον πραγματικό όγκο του πρότυπου διαλύματος.

Υπολογισμοί – Αποτελέσματα:

$$V_{\text{AgNO}_3} = V_{\text{δείγματος}} - V_{\text{τυφλού}} = \dots$$

$$n_{\text{Cl}^-} = n_{\text{AgNO}_3} = C_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3} = \dots$$

$$m_{\text{Cl}^-} = n_{\text{Cl}^-} \cdot 35,453 = \dots$$

Στα 50mL δείγματος περιέχονταιmg Cl^-

Στα 1000mL δείγματος περιέχονταιx mg Cl^-

Συνεπώς το νερό χαρακτηρίζεται κατάλληλο ως πόσιμο ή όχι;.....

