

ΤΕΙ ΑΘΗΝΑΣ

ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ-ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΕΡΓ. ΑΣΚΗΣΗ 7: ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ ΝΕΡΟΥ

Επιμέλεια : Χ. ΜΗΝΑΔΑΚΗΣ

1. Εισαγωγή

Σαν σκληρό νερό ορίζεται εκείνο που περιέχει διαλυμένα άλατα κυρίως Ca και Mg. Ανάλογα με την φύση των αλάτων αυτών, η σκληρότητα διακρίνεται σε παροδική και μόνιμη.

Η παροδική σκληρότητα οφείλεται κατά κύριο λόγο στην παρουσία όξινων ανθρακικών αλάτων του Ca και Mg, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ και $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. Με παρατεταμένο βρασμό ποσότητας νερού η παροδική σκληρότητα μπορεί να απαλειφθεί λόγω της αντίδρασης που λαμβάνει χώρα



Η σχηματιζόμενη κρούστα αλάτων σε λέβητες παραγωγής ατμού π.χ., οφείλεται κατά κύριο λόγο στην παραπάνω αντίδραση όπου παράγεται αδιάλυτο CaCO_3 και MgCO_3 .

Η μόνιμη σκληρότητα οφείλεται στην παρουσία ευδιάλυτων αλάτων του Ca και Mg (κυρίως θειϊκών αλάτων αλλά και σε μικρότερο βαθμό χλωριούχων, νιτρικών κ.λ.π.) που δεν μπορούν να απομακρυνθούν με βρασμό.

Το άθροισμα της παροδικής και της μόνιμης σκληρότητας ονομάζεται ολική σκληρότητα του νερού.

Μία άλλη επίπτωση της σκληρότητας του νερού είναι η μείωση της απορρυπαντικής ικανότητας του σαπουνιού που εκδηλώνεται με την δυσκολία για σχηματισμό αφρού. Αυτό οφείλεται στο ότι τα διαλυμένα άλατα του Ca και Mg αντιδρούν με τα δραστικά συστατικά του σαπουνιού σχηματίζοντας μαζί τους ιζήματα που στερούνται απορρυπαντικής ικανότητας.

Η σκληρότητα εκφράζεται συνήθως σε Γερμανικούς, Αμερικάνικους, Γαλλικούς κ.λ.π. βαθμούς και σε μονάδες του Διεθνούς Συστήματος (S.I.).

1 Γερμανικός βαθμός, $1^{\circ}d = 1 \text{ mg CaO} / 100 \text{ ml νερού}$,

1 Γαλλικός βαθμός, $1^{\circ}f = 1 \text{ mg CaCO}_3 / 100 \text{ ml νερού}$,

1 Αμερικάνικος βαθμός, $1 \text{ ppm} = 1 \text{ mg CaCO}_3 / 1 \text{ νερού}$.

Η σκληρότητα στο Διεθνές Σύστημα εκφράζεται σε mmol αλκαλικών γαιών /l νερού.

Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι οι εκφράσεις αυτές είναι καθαρά συμβατικές, εφόσον όπως έχει λεχθεί στο νερό υπάρχει μια πλειάδα αλάτων όπως $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, CaSO_4 , MgCl_2 κ.λ.π.

Στον Πίνακα 1 δίνονται οι συντελεστές αλληλομετατροπής των βαθμών σκληρότητας.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1. Αλληλομετατροπή βαθμών σκληρότητας

	mmol/l ιόντων αλκ.γαιών	meq/l ιόντων αλκ.γαιών	Γερμ. βαθμοί $^{\circ}d$	Γαλλ. βαθμοί $^{\circ}f$	ppm CaCO_3
1 mmol/l ιόντων αλκ.γαιών	1,00	2,00	5,60	10,00	100,0
1 meq/l ιόντων αλκ.γαιών	0,50	1,00	2,80	5,00	50,0
$1^{\circ}d$	0,18	0,357	1,00	1,78	17,8
$1^{\circ}f$	0,1	0,2	0,560	1,00	10,0
1 ppm CaCO_3	0,01	0,020	0,056	0,100	1,00

Ο χαρακτηρισμός της ποιότητας του νερού εμπειρικά μπορεί να γίνει με βάση την παρακάτω κλίμακα τιμών σκληρότητας σε Γερμανικούς βαθμούς

0-4	°d	πολύ μαλακό
4-8	°d	μαλακό
8-18	°d	μέτρια σκληρό
18-30	°d	σκληρό
>30	°d	πολύ σκληρό

2. Πειραματικό μέρος

Στο πείραμα αυτό η ομάδα σπουδαστών θα προσδιορίσει την ολική και την μόνιμη σκληρότητα του νερού του δικτύου ύδρευσης.

2.1. Οργανα, υλικά, αντιδραστήρια

Στατώ προχοϊδας με σφικτήρα, προχοΐδα, κωνικές φιάλες 250 ml, σιφώνι 50 ml, σγκομετρικοί κύλινδροι 100 ml και 10 ml.

Διάλυμα EDTA 0,01 M. Ξηραίνεται ποσότητα $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ στους 80°C . Μετά την ψύξη ζυγίζονται 3,8 g + 1 mg, διαλύονται σε νερό και αραιώνονται μέχρι 1 l.

Ρυθμιστικό διάλυμα pH 10. 570 ml πυκνής NH_3 (ειδ. βάρος 0,90) και 70 g NH_4Cl αραιώνονται σε 1 l.

Διάλυμα δείκτη EBT. 200 mg στερεού δείκτη διαλύονται σε μίγμα αποτελούμενο από 15 ml τριαιθανολαμίνης και 5 ml απόλυτης αιθανόλης. Το διάλυμα αυτό του δείκτη διατηρεί τις ιδιότητες του για περίπου δύο εβδομάδες.

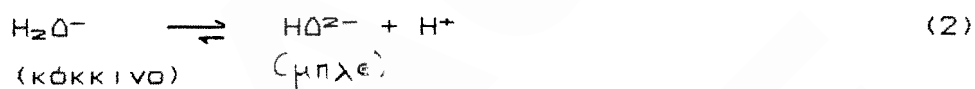
Διάλυμα Mg-EDTA 0,1 M. Ζυγίζονται 37,2 g $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ σε πατήρι ζέσεως και προστίθενται 500 ml νερό. Προστίθεται σε



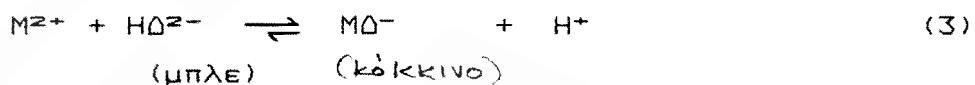
Αξίζει να σημειωθεί στο σημείο αυτό ότι το EDTA συμπλέκεται ανεξάρτητα από το μέταλλο με αναλογία 1:1. Δηλαδή 1 mol EDTA δεσμεύει 1 mol ιόντος μετάλλου.

Στο αλκαλικό αυτό pH η χημική ισορροπία (1) είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά, δηλαδή η ποσότητα του μετάλλου συμπλέκεται ποσοτικά από το EDTA.

Για την αναγνώριση του ισοδύναμου σημείου χρησιμοποιείται ειδική κατηγορία δεικτών που ονομάζονται μεταλλικοί. Ένας τέτοιος δείκτης που βρίσκει μεγάλη εφαρμογή είναι το Eriochrom Black T (EBT). Ο δείκτης αυτός δίνει με ιόντα Ca^{2+} ή Mg^{2+} ευδιάλυτα σύμπλοκα κόκκινου χρώματος. Σε υδατικά διαλύματα του δείκτη αποκαθίσταται η ισορροπία (2).



Στις συνθήκες όμως του πειράματος (pH 10) υπερισχύει η μορφή HO^{2-} με μπλε χρώμα. Η μορφή αυτή του δείκτη μπορεί να συμπλέκεται με ιόντα μετάλλων σύμφωνα με την αντίδραση (3)

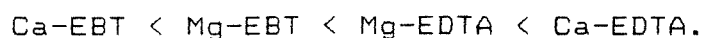


που κι αυτή είναι μετατοπισμένη προς όφελος της μορφής MO^- .

Σε γενικές γραμμές επομένως μπορεί να ειπωθεί ότι η αρχή λειτουργίας της ογκομέτρησης είναι η εξής : σε διάλυμα δείκτη EBT, εφόσον υπάρχουν ιόντα Ca^{2+} και Mg^{2+} , τα τελευταία συμπλέκονται με τον EBT δίνοντας κόκκινο χρώμα στο διάλυμα. Στο ισοδύναμο σημείο όμως όπου η συνολική ποσότητα των ιόντων αυτών έχουν δεσμευθεί από το EDTA εμφανίζεται το χρώμα του ελεύθερου δείκτη (μπλε). Επομένως η χρωματική μεταβολή είναι από κόκκινο σε μπλε.

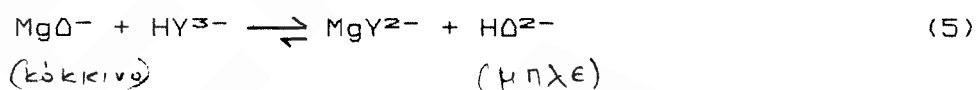
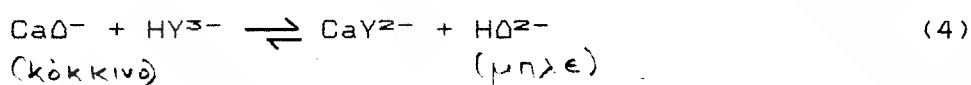
Για την καλύτερη κατανόηση των διεργασιών που συμβαίνουν

κατά την ογκομέτρηση με EDTA πρέπει να ληφθεί υπόψη η σχετική σειρά σταθερότητας των συμπλόκων που είναι



Δηλαδή εξάγεται ότι α) τα σύμπλοκα με EDTA είναι πιά σταθερά από αυτά με τον δείκτη EBT και β) το σύμπλοκο Mg-EBT είναι πιά σταθερό από αυτό του Ca-EBT.

Συνοψίζοντας, τα στάδια κατά την ογκομέτρηση είναι τα εξής : αρχικά μέρος των ιόντων Mg^{2+} και Ca^{2+} συμπλέκονται με τον δείκτη σύμφωνα με την αντίδραση (3). Κατά την διάρκεια της ογκομέτρησης με EDTA αντιδρά αρχικά η ποσότητα των ελεύθερων ιόντων Ca^{2+} και αμέσως μετά τα ιόντα Mg^{2+} (γιατί;) σύμφωνα με την αντίδραση (1). Στο ισοδύναμο σημείο, η τελευταία ποσότητα ιόντων Ca^{2+} ή Mg^{2+} που βρίσκεται δεσμευμένη με δείκτη, αντιδρά με EDTA (και μάλιστα πρώτα το CaO^- και έπειτα το MgO^-) ελευθερώνοντας τον δείκτη που έχει μπλε χρώμα σύμφωνα με τις αντιδράσεις (4) και (5).



Πορεία εργασίας

Σε κωνική φιάλη των 250 ml φέρονται 100 ml εξεταζόμενου νερού με ογκομετρικό κύλινδρο, μετρημένα με όσο το δυνατόν καλύτερη ακρίβεια. (Πολύ μεγαλύτερη ακρίβεια επιτυγχάνεται αν χρησιμοποιηθεί σιφώνι των 50 ml και δύο δόσεις των 50 ml). Προστίθενται με ογκομετρικό κύλινδρο των 10 ml, 2 ml ρυθμιστικού διαλύματος pH 10 και 2-4 σταγόνες δείκτη EBT. Τίτλοδοτείται με πρότυπο διάλυμα EDTA 0,01 M. Η χρωματική μεταβολή είναι από κόκκινο του κρασιού σε καθαρό μπλε. Το πείραμα επαναλαμβάνεται ακόμη δύο φορές και λαμβάνεται ο Μ.Ο.

της κατανάλωσης. Η ολική σκληρότητα για 100 ml νερού βρίσκεται από τον τύπο

$$(\text{ολική σκληρότητα } /^{\circ}\text{d}) = M_{\text{EDTA}} V_{\text{EDTA}} 56$$

Παρατηρήσεις.

1. Εάν η χρωματική μεταβολή δεν είναι απότομη αυτό σημαίνει απουσία ιόντων Mg^{2+} . Πράγματι όταν υπάρχουν στο νερό μόνο ιόντα Ca^{2+} η μεταβολή δεν είναι ικανοποιητικά απότομη. Στην περίπτωση αυτή πρέπει να προστεθούν πριν την ογκομέτρηση 1-2 ml πρότυπου διαλύματος Mg-EDTA 0,1 M. Κατά την προσθήκη αυτή δεσμεύεται ποσότητα ιόντων Ca^{2+} αλλά στην θέση της ελευθερώνεται ισοδύναμη ποσότητα ιόντων Mg^{2+}



Η ποσότητα αυτή των ιόντων Mg^{2+} συμπλέκεται με τον δείκτη σύμφωνα με την αντίδραση (3). Στο ισοδύναμο σημείο το EDTA αντιδρά με την ποσότητα του Mg^{2+} δίνοντας μία απότομη μεταβολή από κόκκινο του κρασιού προς μπλε γιατί το EBT είναι άριστος δείκτης για τα ιόντα Mg^{2+} .

2. Ο προσδιορισμός της ολικής σκληρότητας γίνεται σε pH 10. Αυτό επιβάλλεται από το γεγονός ότι σε pH μικρότερο του 10 η χρωματική μεταβολή δεν είναι απότομη ενώ σε pH μεγαλύτερο του 10 τα ιόντα Mg^{2+} καθιζάνουν σαν $\text{Mg}(\text{OH})_2$ με αποτέλεσμα εισαγωγή σφαλμάτων κατά τον προσδιορισμό.

2.3 Προσδιορισμός της μόνιμης σκληρότητας

Εάν ωρισμένη ποσότητα νερού υποβληθεί σε παρατεταμένο βρασμό, λαμβάνει χώρα απομάκρυνση της παροδικής σκληρότητας όπως έχει ειπωθεί στην εισαγωγή. Στο νερό αυτό απομένουν μόνο τα ευδιάλυτα άλατα Ca και Mg που δεν καταστρέφονται με τον βρασμό δηλαδή η μόνιμη σκληρότητα. Η τελευταία μπορεί να

προσδιοριστεί με τον ίδιο τρόπο όπως και η ολική σκληρότητα.

Πορεία εργασίας

Σε ποτήρι ζέσεως των 400 ml φέρονται 250 ml νερού μετρημένα με ογκομετρικό κύλινδρο. Στην συνέχεια το ποτήρι ζέσεως με το νερό τοποθετείται σε θερμαντική πλάκα και ζέεται ήπια επί 20-30 min. Αφήνεται το νερό να ψυχθεί και διηθείται απευθείας σε ογκομετρική φιάλη των 250 ml. Συμπληρώνεται ο όγκος μέχρι την χαραγή με απιονισμένο νερό.

Ογκομετρούνται 100 ml από το ομογενές διήθημα με την ίδια πορεία όπως για την ολική σκληρότητα. Υπολογίζεται η μόνιμη σκληρότητα σε γερμανικούς βαθμούς.

2.4 Υπολογισμός της παροδικής σκληρότητας

Η παροδική σκληρότητα βρίσκεται με αφαίρεση της μόνιμης σκληρότητας από την ολική.

$$\left(\begin{array}{c} \text{παροδική} \\ \text{σκληρότητα} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{ολική} \\ \text{σκληρότητα} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{μόνιμη} \\ \text{σκληρότητα} \end{array} \right)$$

3. Έκθεση εργασίας

Στην έκθεση εργασίας θα πρέπει να αναφέρονται μεταξύ άλλων και τα εξής :

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

θα πρέπει να αναπτύσσονται σύντομα α) τι είναι μόνιμη και παροδική σκληρότητα και β) επιπτώσεις της σκληρότητας κατά την χρήση νερού.

ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ-ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Αναφέρεται η προέλευση του δείγματος εξεταζομένου νερού. Αναγράφονται οι καταναλώσεις σε κάθε πείραμα και η εξαγωγή του Μ.Ο. Υπολογίζεται η ολική σκληρότητα σε Γερμανικούς βαθμούς. Ανάλογη πορεία ακολουθείται και με την μόνιμη

σκληρότητα. Υπολογίζεται από την διαφορά των δύο σκληροτήτων η παροδική σκληρότητα.

Στην συνέχεια με την βοήθεια του Πίνακα 1 εκφράζεται η ολική σκληρότητα σε βαθμούς °d, °f, ppm CaCO₃ και mmol ιόντων αλκαλικών γαιών / l.

Τέλος επιχειρείται χαρακτηρισμός της ποιότητας του εξεταζόμενου νερού με βάση την εμπειρική κλίμακα της παραγράφου 1.

4. Βιβλιογραφία

1. Skoog, D.A. and West, D.M., *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 2nd edition, Holt, Rinehart and Winston, Inc., London 1972, chap. 15.
2. Alexéev, V., *Analyse Quantitative*, 3^{ème} édition, Mir 1980, chap. VIII.
3. Willard, H.H., Furman, N.H. and Bricker, C.E., *Elements of Quantitative Analysis*, 4th edition, D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, New Jersey 1956, chap. 8.
4. *The Testing of Water*, Prospect Merck, E. Merck, Darmstadt.