

Προσδιορισμός ιόντων Cl^- σε δείγματα πόσιμου νερού

Χλωριούχα σε φυσικά νερά

Τα χλωριούχα (Cl^-), είναι ένα από τα κύρια ανόργανα ανιόντα του νερού. Οι συγκεντρώσεις τους προσδιορίζονται πάντοτε σε δείγματα πόσιμου νερού και αναγράφονται πάντοτε στις ετικέτες των εμφιαλωμένων νερών.

Νερά με αυξημένες συγκεντρώσεις ιόντων χλωρίου μπορεί να προκαλέσουν διάβρωση σε μεταλλικούς σωλήνες και κατασκευές, και να δημιουργήσουν προβλήματα στα φυτά.

Σύμφωνα με τον ΠΟΥ,

- συγκεντρώσεις ιόντων χλωρίου $> 250 \text{ mg / L}$ μπορούν να προκαλέσουν ανιχνεύσιμη γεύση στο νερό, αλλά το όριο ανίχνευσης της γεύσης εξαρτάται από τα σχετικά κατιόντα
- Οι καταναλωτές μπορούν να εξοικειωθούν με συγκεντρώσεις άνω των 250 mg / L .
- Δεν προτείνεται κατευθυντήρια γραμμή για τα χλωριούχα στο πόσιμο νερό βασισμένη στην υγεία

Προσδιορισμός χλωριούχων με τη μέθοδο Mohr

Η μέθοδος Mohr είναι μία από τις ογκομετρικές μεθόδους για ανάλυση χλωριόντων με χρήση ιόντων Ag^+ (αργυρομετρία).

- Βασίζεται στην αντίδραση των Cl^- του δείγματος με AgNO_3 με χρήση δείκτη χρωμικού καλίου (K_2CrO_4)
- Στηρίζεται στην εκλεκτική καταβύθιση ιόντων μέσω σχηματισμού δυσδιάλυτων ενώσεών τους (ογκομέτρηση καθιζήσεως)

Οι αντιδράσεις

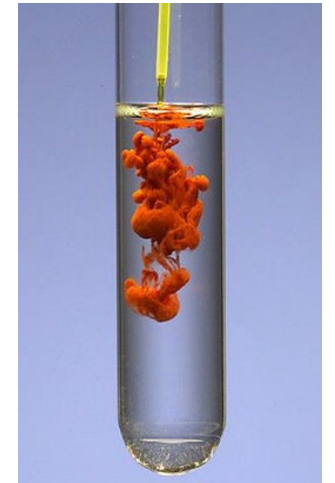
Η μέθοδος στηρίζεται στο σχηματισμό ιζημάτων (ογκομέτρηση καθιζήσεως)

Οι αντιδράσεις:

Αντίδραση ογκομέτρησης (προσθήκη από προχοΐδα πρότυπου δ/τος AgNO_3)



Αντίδραση ανίχνευσης τελικού σημείου:



Οι αλλαγές στην εμφάνιση του δείγματος

Δείγμα νερού με
δείκτη K_2CrO_4



Δείγμα διαυγές με
χρώμα του δείκτη

Στο τελικό σημείο της
ογκομέτρησης με AgNO_3



Θόλωμα ή ίζημα AgCl και
ελαφρά ρόδινη χροιά

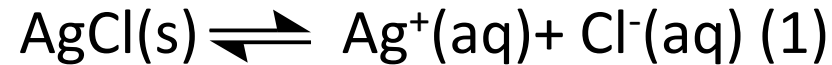
Δείγμα στο οποίο έχει
ξεπεραστεί το τελικό σημείο



Έντονο πορτοκαλί-
κεραμιδί χρώμα

Γινόμενα διαλυτότητας (K_{sp})

Όταν μια δυσδιάλυτη ουσία, όπως πχ το AgCl αναμιχθεί με νερό, μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας σχηματίζεται κορεσμένο διάλυμα ιόντων Ag^+ και Cl^- που βρίσκεται σε ισορροπία με το στερεό AgCl



Εφαρμόζοντας τον νόμο της χημικής ισορροπίας στην αντίδραση (1) έχουμε:

$K = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] / [\text{AgCl}]$ και επειδή η συγκέντρωση του AgCl είναι σταθερή ισχύει:

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = K \cdot [\text{AgCl}] = K_{sp} \text{ AgCl} = 1.8 \times 10^{-10} \quad (2)$$

Η σταθερά K_{sp} ονομάζεται σταθερά του γινομένου διαλυτότητας ή απλά, γινόμενο διαλυτότητας (solubility product).

Στην περίπτωση του Ag_2CrO_4 το γινόμενο διαλυτότητας είναι αντίστοιχα:

$$[\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = K_{sp} \text{ Ag}_2\text{CrO}_4 = 1.2 \times 10^{-12} \quad (3)$$

Γινόμενα διαλυτότητας (K_{sp})

Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του K_{sp} τόσο πιο ευδιάλυτη στο νερό είναι η ένωση.

Με τα γινόμενα διαλυτότητας προβλέπονται οι συνθήκες που απαιτούνται για το σχηματισμό ή διαλυτοποίηση ιζημάτων.

Για να σχηματισθεί ίζημα π.χ. AgCl θα πρέπει το γινόμενο των συγκεντρώσεων των ιόντων να γίνει μεγαλύτερο από την τιμή του K_{sp} δηλ θα πρέπει

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] > K_{sp}$$

Αντίστοιχα, για το Ag_2CrO_4 πρέπει

$$[\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] > 1.2 \times 10^{-12}$$

Σε αντίθετη περίπτωση (δηλ αν $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] < K_{sp}$), θα συμβεί διαλυτοποίηση του ιζήματος που θα συνεχισθεί μέχρι να εξισωθούν τα 2 μέλη της εξίσωσης

Γινόμενα διαλυτότητας (K_{sp})

Οι τιμές K_{sp} των δύο δυσδιάλυτων αλάτων του Ag είναι:

$$K_{sp} \text{ AgCl} = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$K_{sp} \text{ Ag}_2\text{CrO}_4 = 1.2 \times 10^{-12}$$

Λόγω της διαφοράς στις τιμές των K_{sp} των δύο αλάτων και των συγκεντρώσεων των ιόντων, συμβαίνει ένα είδος *κλασματικής καθίζησης*: ο χλωριούχος άργυρος (AgCl) καταβυθίζεται εξ αρχής ενώ η καθίζηση του χρωμικού αργύρου (Ag_2CrO_4) αρχίζει μετά το τελικό σημείο.

Εκτέλεση προσδιορισμού

1. Σε κωνική φιάλη προσθέτουμε V_3 mL δείγματος νερού.
2. Προσθέτουμε μερικές (8-10) σταγόνες δείκτη K_2CrO_4 2% w/v
3. Γεμίζουμε την προχοΐδα με $AgNO_3$ 0.0282M
4. Ογκομετρούμε μέχρις ότου το χρώμα του διαλύματος να μετατραπεί από κίτρινο φλούο σε ανοιχτό μπεζ. Σημειώνουμε την ένδειξη της προχοΐδας (έστω V_1 mL).
5. Επαναλαμβάνουμε ακριβώς τα βήματα 2-4, όμως αυτή τη φορά χρησιμοποιούμε ως δείγμα όγκο V_3 mL απιονισμένου νερού αντί για δείγμα νερού (**τυφλός προσδιορισμός**). Σημειώνουμε την ένδειξη της προχοΐδας για τον τυφλό προσδιορισμό (έστω V_2 mL).

Υπολογισμοί

Αν

1. V_1 = όγκος AgNO_3 για την ογκομέτρηση δείγματος νερού
2. V_2 = όγκος AgNO_3 για τον τυφλό προσδιορισμό
3. V_3 = όγκος δείγματος νερού που αναλύθηκε*
4. M_{AgNO_3} = συγκέντρωση προτύπου δ/τος AgNO_3 = 0,0282 M.

Τότε η συγκέντρωση ιόντων Cl^- σε mg/L (ppm) δίνεται από τη σχέση:

$$\text{mgCl}^-/\text{L} = [(V_1 - V_2)/V_3] \times M_{\text{AgNO}_3} \times 35.45 \times 1000$$

*Σημείωση: V_3 =100 mL αν πρόκειται για δείγμα νερού δικτύου. Αν πρόκειται για άγνωστο δείγμα λυμάτων ή δείγμα γεώτρησης από περιοχή με υφάλμυρα νερά μπορεί να πάρουμε μικρότερο όγκο.