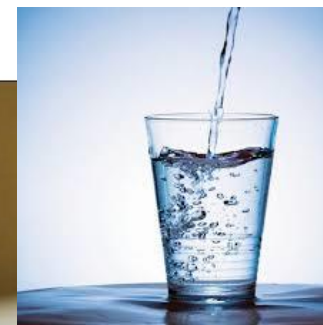




Χημεία Τροφίμων

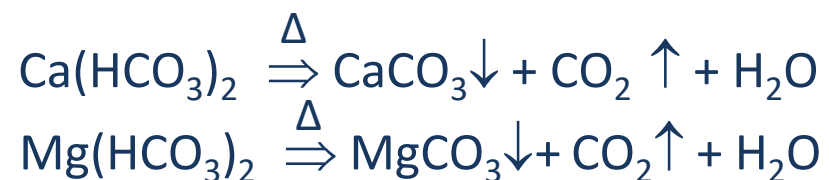
Εργαστηριακή άσκηση 1^η : Προσδιορισμός ολικής σκληρότητας πόσιμου νερού



Αμαλία Γιάννη

Σκληρότητα νερού

- Η ολική σκληρότητα αντιπροσωπεύει το σύνολο των αλάτων Ca^{2+} και Mg^{2+} που υπάρχουν στο νερό και εκφράζεται ως ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3) ή ως οξείδιο του ασβεστίου (CaO). Τα ιόντα Ca^{2+} και Mg^{2+} προέρχονται από τη διάλυση αλάτων κατά τη διέλευση του νερού από πετρώματα όπως ο ασβεστόλιθος και ο δολομίτης.
- Η σκληρότητα διακρίνεται σε: (α) μόνιμη σκληρότητα που οφείλεται στα ευδιάλυτα χλωριούχα και θειικά άλατα των Ca^{2+} και Mg^{2+} (CaCl_2 , CaSO_4 , MgSO_4), η οποία δεν απομακρύνεται με το βρασμό και (β) παροδική (ή ανθρακική) σκληρότητα που οφείλεται στα όξινα ανθρακικά άλατα των Ca^{2+} και Mg^{2+} η οποία εξαφανίζεται με το βρασμό γιατί τα ευδιάλυτα όξινα ανθρακικά άλατα μετατρέπονται σε δυσδιάλυτα ανθρακικά σχηματίζοντας ιζήματα, σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Το σκληρό νερό δημιουργεί προβλήματα σε οικιακό και σε βιομηχανικό επίπεδο. Είναι ακατάλληλο για πλύσιμο με κοινό σαπούνι γιατί τα ευδιάλυτα άλατα των λιπαρών οξέων παλμιτικού, στεατικού και ελαϊκού με νάτριο, τα οποία αποτελούν το σαπούνι, μετατρέπονται σε αδιάλυτα άλατα του ασβεστίου και του μαγνησίου. Έτσι αντί να σχηματίζεται αφρός σαπουνιού σχηματίζονται αδιάλυτοι σάπωνες:



Επιπλέον, το σκληρό νερό προκαλεί σοβαρά προβλήματα σε ατμολέβητες στη βιομηχανία λόγω της απόθεσης λεβητολίθων στις επιφάνειες που έρχονται σε επαφή με το θερμό νερό, ιδιαίτερα στις σωληνώσεις των λεβήτων. Κύρια συστατικά λεβητολίθων: CaCO_3 , MgCO_3 , Mg(OH)_2 .



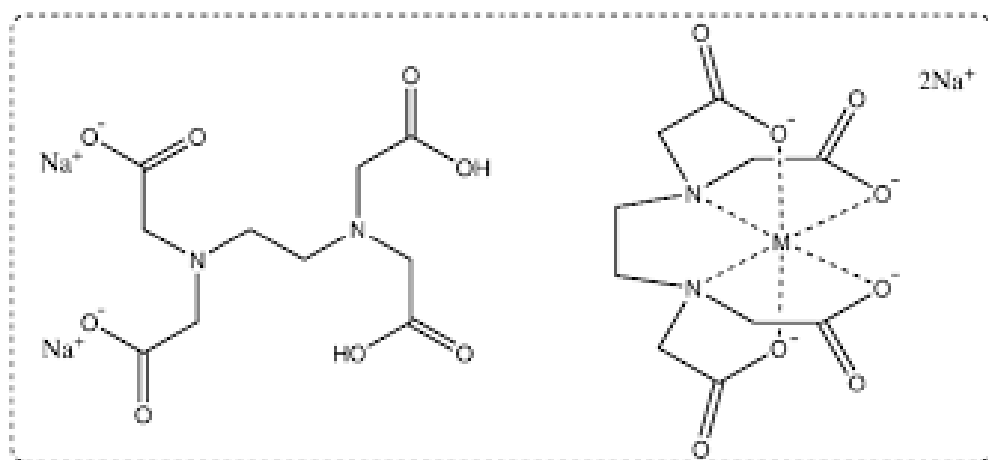
Επίσης δημιουργεί προβλήματα και στις οικιακές συσκευές όπου χρησιμοποιείται θερμό νερό (όπως πλυντήρια, βραστήρες, ατμοσίδερα, καφετιέρες).

Η σκληρότητα του νερού πρέπει να προσδιορίζεται και να γίνεται αποσκλήρυνσή του, όταν κρίνεται απαραίτητο.



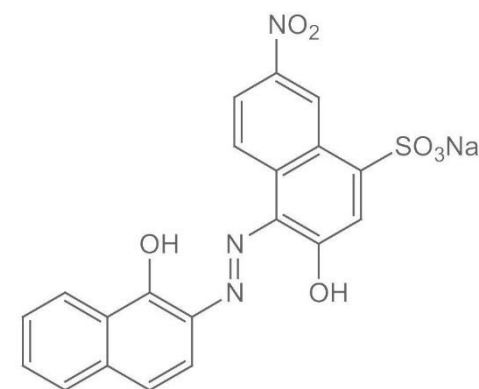
Συμπλοκομετρικός προσδιορισμός σκληρότητας νερού

Η ολική σκληρότητα του νερού προσδιορίζεται με συμπλοκομετρική ογκομέτρηση, με πρότυπο δ/μα δινάτριου άλατος του αιθυλενοδιαμινοτετραοξικού οξέος (Ethylene Diamine Tetraacetic Acid, EDTA) 0,01M και δείκτη μέλαν εριόχρωμα T (Eriochrome Black T, EBT), σε pH=10.



EDTA

Δομή χηλικού συμπλόκου
EDTA-Μετάλλου



EBT

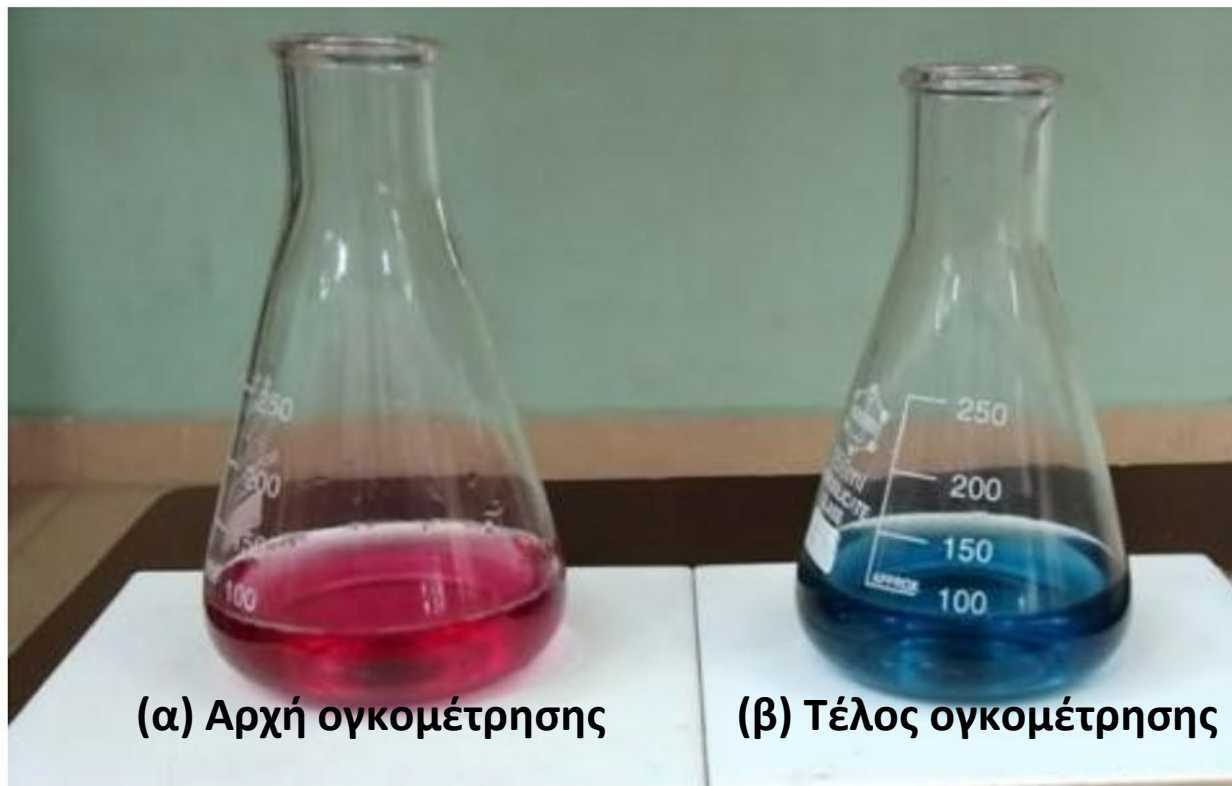
Το EDTA σχηματίζει σε αλκαλικό περιβάλλον πολύ σταθερά σύμπλοκα (χηλικά σύμπλοκα) με δισθενή κατιόντα όπως τα Ca²⁺ και Mg²⁺, που είναι άχρωμα σε pH=10. Το απαραίτητο αλκαλικό περιβάλλον δημιουργείται με προσθήκη ρυθμιστικού διαλύματος με pH=10.

Κατά την ογκομέτρηση συμπλοκοποιούνται πρώτα τα Ca^{2+} και στη συνέχεια τα Mg^{2+} . Στο **τελικό σημείο** γίνεται **χρωματική αλλαγή από οινέρυθρο** (το χρώμα του συμπλόκου Mg-EBT) **σε κυανό** (το χρώμα του ελεύθερου δείκτη EBT σε pH 10).

Σε $\text{pH} > 10$: $\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow$

Σε $\text{pH} < 10$: δεν παρατηρείται σαφής αλλαγή χρώματος στο τελικό σημείο διότι ο δείκτης απαντάται και υπό την ερυθρά μορφή.

Στη φωτογραφία παρουσιάζεται ένα δείγμα πόσιμου νερού (α) στην αρχή και (β) στο τέλος της ογκομέτρησης.



(α) Αρχή ογκομέτρησης

(β) Τέλος ογκομέτρησης

Εκτέλεση προσδιορισμού



- Γίνεται πλήρωση της προχοϊδας με πρότυπο διάλυμα EDTA 0,01M και καταγράφεται η αρχική ένδειξη ($V_{\text{ΑΡΧΙΚΟ}}$).
- Λαμβάνεται δείγμα πόσιμου νερού **100 mL** με ογκομετρική φιάλη και μεταφέρεται σε κωνική φιάλη των 250 mL. Στην κωνική φιάλη μεταφέρονται επίσης: (α) **5mL** ρυθμιστικού διαλύματος (buffer) $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ ($\text{pH}=10$) και (β) μικρή ποσότητα από **κόκκους δείκτη** Eriochrome Black T. Επειδή ο δείκτης σε διάλυμα είναι ασταθής, χρησιμοποιείται στερεό μίγμα 1% w/w του δείκτη με χλωριούχο νάτριο (NaCl) που προστίθεται στην κωνική ακριβώς πριν την ογκομέτρηση.
- Αναδεύεται η κωνική φιάλη και αν υπάρχουν Ca^{2+} και Mg^{2+} , το περιεχόμενό της παίρνει έντονο ροζ έως ερυθρό χρώμα.
- Στη συνέχεια γίνεται η ογκομέτρηση μέχρι να μετατραπεί το χρώμα του διαλύματος σε κυανό (χρώμα ελεύθερου δείκτη).
- Σημειώνεται η τελική ένδειξη στην προχοϊδα ($V_{\text{ΤΕΛΙΚΟ}}$) και υπολογίζεται ο όγκος ΔV του EDTA που έχει καταναλωθεί κατά την ογκομέτρηση:

$$\Delta V = V_{\text{ΤΕΛΙΚΟ}} - V_{\text{ΑΡΧΙΚΟ}}$$

- Η μέτρηση επαναλαμβάνεται δύο ακόμη φορές και εξάγεται ο μέσος όρος.

Αποτελέσματα - Υπολογισμοί

1η ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΗ		2η ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΗ		3η ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΗ	
$V_{\text{ΑΡΧΙΚΟ}}$	 mL	$V_{\text{ΑΡΧΙΚΟ}}$	 mL	$V_{\text{ΑΡΧΙΚΟ}}$	 mL
$V_{\text{ΤΕΛΙΚΟ}}$	 mL	$V_{\text{ΤΕΛΙΚΟ}}$	 mL	$V_{\text{ΤΕΛΙΚΟ}}$	 mL
ΔV_1	 mL	ΔV_2	 mL	ΔV_3	 mL

$$\text{M.O.} = (\Delta V_1 + \Delta V_2 + \Delta V_3)/3 = \mathbf{a} \text{ mL}$$

Η σκληρότητα του νερού εκφράζεται σε βαθμούς σκληρότητας με τους εξής τρόπους:

- Σκληρότητα σε Γαλλικούς Βαθμούς (°f), όπου $1^\circ\text{f} = 1 \text{ mg CaCO}_3/100\text{mL νερού}$ και σκληρότητα: $^\circ\text{f} = \mathbf{a} \times 1,001$ (Mr $\text{CaCO}_3=100,1$).
- Σκληρότητα σε Γερμανικούς Βαθμούς (°d) όπου $1^\circ\text{d} = 1 \text{ mg CaO}/100\text{mL νερού}$ και σκληρότητα: $^\circ\text{d} = \mathbf{a} \times 0,56$ (Mr $\text{CaO}=56$).
- Στις ΗΠΑ η σκληρότητα εκφράζεται σε $\text{mg CaCO}_3/\text{L νερού}$, δηλαδή ppm CaCO_3 .

Χαρακτηρισμός δείγματος νερού

Βάσει της υπολογισθείσας σκληρότητας σε **Γαλλικούς** βαθμούς ένα δείγμα νερού χαρακτηρίζεται ως εξής:

Χαρακτηρισμός νερού	°f	ppm CaCO ₃
Πολύ μαλακό	0-7	0-70
Μαλακό (πόσιμο νερό)	7-15	70-150
Μέτρια σκληρό	15-32	150-320
Σκληρό	32-55	320-550
Πολύ σκληρό	>55	>550