

ĆWICZENIE NR 1

BADANIE WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH WODY

Cel ćwiczenia

Poznanie wybranych metod oznaczania własności wody.

Zakres wymaganych wiadomości

1. Własności fizykochemiczne wody.
2. Równanie Nernsta, SEM ogniów.
3. Zasadowość, kwasowość, twardość wody – definicje, oznaczenia, zastosowanie.

1.1. Podstawy teoretyczne

Woda stanowi najważniejszy składnik materii zawierający rozpuszczalne sole, substancje organiczne i gazy. Przy określonych parametrach stanu woda wyróżnia się spośród innych substancji odmiennością właściwości fizyczno-chemicznych, co wpływa w decydujący sposób na naturę świata fizycznego i biologicznego. W każdej dziedzinie życia znajomość właściwości fizykochemicznych wody jest niezmiernie istotna. Dotyczy to szeregu procesów technologicznych, a w tym metod oczyszczania, zmiękczenia, uzdatniania wody oraz gospodarki ściekowej. Zależnie od przeznaczenia w przemyśle wodzie stawiane są różne wymagania. Ogólnie przyjmuje się, że woda powinna być klarowna, bezbarwna, bezwonna, zawierająca jak najmniejsze ilości rozpuszczalnych soli, zwłaszcza wapniowych i magnezowych. Ze względu na różnorodność występujących w wodzie zanieczyszczeń tylko w nielicznych przypadkach wykonuje się pełną jej analizę. Zazwyczaj oznacza się składniki szkodliwe, których dopuszczalną zawartość w określonych dziedzinach przemysłu określają normy. Przeważnie każdy ze składników analizuje się bezpośrednio, wyznaczając kolejność oznaczenia na podstawie trwałości danej substancji rozpuszczonej w wodzie, jej podatności na utlenianie lub skłonność do rozkładu.

W niniejszym ćwiczeniu przedstawiono metody ustalenia potencjału redoks wody i jej twardości, mając na uwadze przydatność tej wiedzy dla mechaników pracujących w ciepłownictwie oraz zajmujących się zagadnieniami korozji.

Pobieranie próbek wody

Warunkiem uzyskania prawidłowych wyników analizy wody jest właściwe pobranie, w sposób odzwierciedlający skład wody w miejscu jej poboru. Próbkę powinna być przeniesiona i przechowywana w warunkach wykluczających zmiany jej składu i właściwości.

Potencjał oksydacyjno- redukcyjny

Większość reakcji chemicznych i biochemicznych w wodzie oraz ściekach to procesy utleniania i redukcji. Wielkością wskazującą na zdolności redukcyjno- utleniające wody jest jej potencjał redoks E_r , zależny od stosunku stężeń molowych form utlenionych i zredukowanych składników rozpuszczonych, opisany równaniem:

$$E_r = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ut1]}{[red]} \quad (1.1)$$

W celu zmierzenia potencjału redoks zestawia się ogniwo złożone z elektrody platynowej i elektrody odniesienia np. nasyconej elektrody kalomelowej Hg |Hg₂Cl₂| KCl o potencjale 245,6 mV w temp. 20°C. W innej temperaturze jej potencjał wynosi:

$$E_k = 245,6 - 0,63 (t - 20) \text{ mV} \quad (1.2)$$

t- temperatura °C

E_k- potencjał elektrody kalomelowej.

Elektrody po zanurzeniu do wody tworzą ogniwo: Pt |roztwór badany| elektroda kalomelowa o SEM wynoszącej:

$$E_{og} = E_r - E_k \quad (1.3)$$

$$E_r = E_{og} - E_k \quad (1.4)$$

Wielkość potencjału redoks wody E_r wskazuje na jej zdolność do inaktywacji wirusów i jest przydatna w procesie chlorowania wody. Stwierdzono, że przy E_r = 650 mV inaktywacja wirusów zachodzi prawie natychmiast. Po dodatkowym oznaczeniu pH wody i wyrażeniu E_r w V można określić wykładnik rH wody według wzoru:

$$rH = \frac{E_r + 0,059 pH}{0,029}, t = 20^\circ\text{C} \quad (1.5)$$

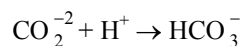
Woda o rH < 15 ma charakter redukujący dla 15 < rH < 25 nie wykazuje właściwości redukujących i utleniających, natomiast przy rH > 25 posiada zdolność utleniania.

Zasadowość i kwasowość wody

Zasadowość określa zdolność wody do zobojętniania kwasów mineralnych i ma duże znaczenie przy ocenie wody do celów gospodarczych i technicznych. Oznaczenie zasadowości polega na określeniu zawartości obecnych w wodzie związków o charakterze alkalicznym. W wodach naturalnych występują przeważnie kwaśne węglany i węglany, w niektórych przypadkach wodorotlenki lub także w małych ilościach krzemiany, fosforany i borany. Są to zwykle sole wapnia i magnezu, a w niektórych wodach występują także węglany potasu i sodu.

Zasadowość oznacza się przez miareczkowanie wody kwasem solnym wobec fenolofaleiny do pH = 8,3 (zasadowość wobec fenolofaleiny), a następnie wobec oranżu metylowego do pH = 4,5 (zasadowość ogólna).

Zachodzą przy tym reakcje:



Kwasowość wody polega na jej zdolności do zobojętniania zasad i może być wywołana obecnością wolnego kwasu węglowego lub ulegających hydrolizie soli silnych kwasów.

Czynniki wywołujące kwasowość mogą pochodzić z atmosfery (CO_2 , SO_2), z rolnictwa lub ścieków. Woda pochodząca z terenów bagiennych zawiera duże ilości kwasów humusowych i dwutlenku węgla.

Występowanie w wodzie kwasowości nie wyklucza jej zasadowości, jak to ma miejsce w przypadku twardej wody nasyconej CO_2 . Duża kwasowość wody, zarówno pitnej jak i przemysłowej, jest niedopuszczalna z powodu skłonności do rozpuszczania szkodliwych dla zdrowia metali, a także występowania procesów korozji.

Oznaczenie kwasowości wody polega na jej miareczkowaniu za pomocą roztworu wodorotlenku sodu lub roztworu sody w obecności fenolofaleiny.

Twardość wody

Twardość wody powodowana jest głównie zawartością rozpuszczalnych soli wapnia i magnezu – jest to tzw. twardość ogólna lub całkowita T_c . Twardość całkowita T_c (ogólna) jest sumą twardości węglanowej (przemijającej) T_w i twardości niewęglanowej (stałej) T_{nw} .

$$T_c = T_w + T_{nw} \quad (1.6)$$

Twardość węglanowa (przemijająca) T_w spowodowana jest zawartością w wodzie rozpuszczalnych kwaśnych węglanów wapnia i magnezu $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ i $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$.

Twardość niewęglanową (stałą) wywołują inne (poza kwaśnymi węglanami) rozpuszczalne sole wapnia i magnezu, takie jak: siarczany, chlorki, azotany, krzemiany itp. Za jednostkę twardości wody przyjmuje się taką twardość jaką nadaje wodzie jeden milirównoważnik wapnia lub magnezu w 1 decymetrze sześciennym wody, to jest 20,04 mg $\text{Ca}^{2+}/\text{dm}^3$. Jednostkę oznacza się w skrócie 1 mval/ dm^3 . Często twardość wody wyraża się w postaci stopni. Stopień niemiecki 1°N odpowiada zawartości 10 mg CaO/dm^3 bądź 7,19 mg MgO/dm^3 .

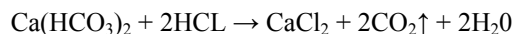
1 mval odpowiada 2,8°N

1°N odpowiada 0,357 mval

Stopień francuski 1°Fr odpowiada zawartości 10 mg CaCO₃/dm³.

Stopień angielski 1°Ang odpowiada zawartości 14,3 mg CaCO₃/dm³.

Twardość węglanową wody oznacza się miareczkując próbkę wody kwasem solnym wobec oranżu metylowego.



Twardość całkowitą wody oznacza się kompleksometrycznie miareczkując mianowanym roztworem wersenianu sodowego wobec wskaźnika czerni eriochromowej.

Oznaczenie żelaza w wodzie

Związki żelaza występujące w wodach powierzchniowych i podziemnych mogą pochodzić z gruntów, ścieków przemysłowych, wód kopalnianych, rur i zbiorników, najczęściej są to Fe(HCO₃)₂, FeCO₃, FeSO₄, Fe(OH)₂, Fe₂(SO₄)₃ i Fe(OH)₃. Żelazo w wodzie może występować w postaci rozpuszczonej, koloidalnej, lub jako zawiesina. Może też tworzyć związki kompleksowe z substancjami organicznymi zawartymi w wodzie. Żelazo w wodzie oznacza się spektrofotometrycznie metodą rodankową jak w ćwiczeniu 8 (kolorymetria).

1.2. Przebieg ćwiczenia

1.2.1. Oznaczanie potencjału redoks wody

Do małej zlewki wlać badaną wodę, zanurzyć elektrody: platynową i kalomelową (uprzednio podłączone do pehametru). Na skali pehametru odczytać wartość SEM zestawionego ogniwa (E_{og}). Zmierzyć temperaturę wody. Potencjał redoks obliczyć ze wzoru:

$$E_r = E_{og} + 245,6 \text{ mV} - 0,63(t - 20) \text{ mV} \quad (1.7)$$

E_r - potencjał redoks wody [mV]

E_{og} - wynik pomiaru SEM [mV]

t - temperatura wody [°C]

Za pomocą elektrody uniwersalnej (szklano-kalomelowej) dokonać pomiaru pH wody i obliczyć rH dla badanej wody ze wzoru (1.5).

1.2.2. Oznaczenie zasadowości i kwasowości

Do trzech kolbek stożkowych o pojemności 250 cm³ odmierzyć po 100 cm³ wody i dodać po 4 krople roztworu fenoloftaleiny. Jeżeli woda zabarwi się na kolor czerwony, należy ją zmiareczkować 0,1M HCl do odbarwienia i ilość zużytych centymetrów sześciennych przyjąć jako podstawę do obliczenia zasadowości wobec fenoloftaleiny. Do tej samej próbki dodać 3 krople oranżu metylowego i miareczkować 0,1M HCl do pierwszej wyraźnej zmiany zabarwienia z żółtej na pomarańczową. Całkowita ilość centymetrów sześciennych kwasu solnego zużytego do miareczkowania próbki wobec fenoloftaleiny i oranżu metylowego oznacza się V_m i przyjmuje się jako zasadowość ogólną.

$$Z = \frac{V_m \cdot 100}{V} \text{ mval} / \text{dm}^3 \quad (1.8)$$

Z_m - zasadowość ogólna

V_m - ilość centymetrów sześciennych 0,1 M HCL zużyta na miareczkowanie próbki wody wobec fenoloftaleiny i oranżu metylowego

V - objętość próbki wody wobec wzięta do oznaczenia

Zasadowość wody Z_p wobec fenoloftaleiny do pH 8,3.

$$Z_p = \frac{V_m \cdot 100}{V} \text{ mval/dm}^3 \quad (1.9)$$

V_p - ilość centymetrów sześciennych 0,1 M HCL zużytego na miareczkowanie próbki wody wobec fenoloftaleiny do pH 8,3,

V - objętość próbki wody wzięta do oznaczenia, cm^3 .

Do trzech kolbek stożkowych odmierzyć po 100 cm^3 wody badanej, dodać 3 krople roztworu oranżu metylowego i miareczkować roztworem 0,1 M NaOH do uzyskania pierwszej zmiany barwy roztworu próbki badanej.

Obliczyć kwasowość wg wzoru:

$$X_m = \frac{V_m \cdot 100}{V} \text{ mval/dm}^3 \quad (1.10)$$

X_m - kwasowość mineralna,

V_m - ilość roztworu w cm^3 0,1 M NaOH zużyta na miareczkowanie próbki wody wobec oranżu metylowego,

V - objętość próbki wody wzięta do oznaczenia, cm^3 .

1.2.3. Oznaczenie twardości węglanowej i całkowitej

Odmierzyć po 100 cm^3 badanej wody do 3 kolbek stożkowych dodać 2-3 krople roztworu oranżu metylowego i miareczkować 0,1 M roztworem HCL do zmiany barwy wskaźnika z żółtej na pomarańczową. Liczba mililitrów 0,1 M HCL zużytego do zmiareczkowania 100 cm^3 wody daje twardość węglanową w mval. Twardość węglanowa w stopniach niemieckich twardości °N wynosi

$$T_w = 2,8 \cdot X. [\text{° N}] \quad (1.11)$$

gdzie:

X - ilość cm^3 0,1 M HCL zużytego do miareczkowania.

Odmierzyć po 100 cm^3 badanej wody do 3 kolbek stożkowych, dodać 2,5 cm^3 buforu (pH = 10), 3-5 kropli czerni eriochromowej i miareczkować 0,05 M roztworem wersenianu sodowego do zmiany barwy roztworu z fioletowego na niebieski.

$$T_{wc} = V \cdot M \cdot 56,08, [\text{° N}] \quad (1.12)$$

gdzie:

V - objętość wersenianu sodowego w cm^3 ,
M - stężenie molowe wersenianu sodowego,
56,08 - milimol Ca (mg).

Opracowanie wyników

1. Wykonać obliczenia według podanych wzorów.
2. Na podstawie wskazanych wyników przedstawić krótką charakterystykę badanej wody.

Rodzaje wody uwzględniające jej całkowitą twardość:

- bardzo miękka od $0^\circ - 4^\circ\text{N}$
- miękka od $4^\circ - 8^\circ\text{N}$
- średnio twarda od $8^\circ - 12^\circ\text{N}$
- dość twarda od $12^\circ - 18^\circ\text{N}$
- twarda od $18^\circ - 30^\circ\text{N}$
- bardzo twarda powyżej 30°N

Literatura

1. Praca zbiorowa „Ćwiczenia laboratoryjne z chemii Sanitarnej”.
Cz. II. Politechnika Białostocka, 1980 r.