

CONTROLUL PARAMETRILOR DE CALITATE AI APEI

3. Proprietăți chimice globale - continuare

3.6. Determinarea durității apei

Duritatea apei este determinată de prezența tuturor cationilor **cu excepția cationilor metalelor alcaline**. Cei mai importanți cationi implicați sunt Ca^{2+} și Mg^{2+} care se află în concentrație semnificativ mai mare față de ceilalți cationi; din acest motiv determinarea durității apei este practic echivalentă cu determinarea totalității sărurilor solubile de calciu și magneziu pe care aceasta le conține.

Apa cu duritate pronunțată:

- are gust neplăcut;
- depune săruri insolubile la fierbere;
- formează săpunuri insolubile (spumare redusă).

Apa potabilă "prea moale" este incriminată de producerea unor afecțiuni cardio-vasculare (la folosirea îndelungată).

Se deosebesc două tipuri de duritate:

- *duritatea temporară* ("carbonată"), care se datorează **bicarbonaților de calciu și magneziu**;
- *duritatea permanentă* ("necarbonată"), care se datorează prezenței altor săruri de calciu și magneziu (azotați, sulfati, cloruri etc.).

Suma celor două tipuri de duritate formează **duritatea totală**. Prin fierbere bicarbonații de calciu și magneziu trec în carbonați insolubili cu degajarea CO_2 , deci duritatea temporară dispare prin fierbere !

Exprimarea durității:

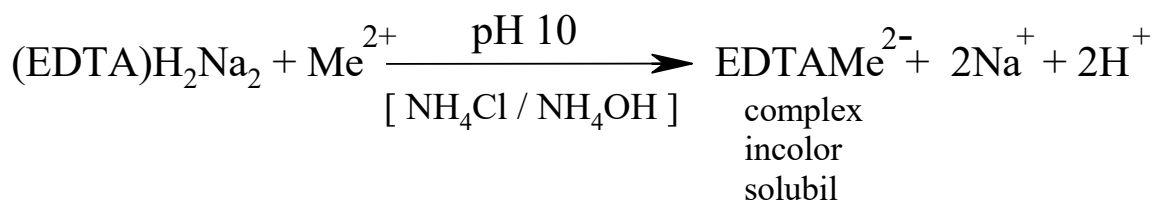
- grade germane (1 gr. G = 10 mg CaO/l);
- grade franceze (1 gr. F = 10 mg CaCO_3/l).

Determinarea durității apei în practică se poate realiza prin 2 metode :

- metoda complexonometrică
- metoda amestecului alcalin

Determinarea durității totale prin metoda complexometrică

Se realizează prin titrare cu soluție de complexon III – $(\text{EDTA})\text{H}_2\text{Na}_2$ - sarea de sodiu a acidului etilendiamino tetraacetic - în prezența indicatorului negru de Eriocrom la $\text{pH}=10$ cu viraj de la roșu la albastru.

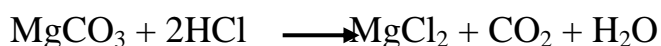


Duritatea totală, exprimată în grade germane, se calculează cu relația :

$$\text{gr. germane} = \frac{V \cdot F \cdot 0,561}{v \cdot 10} \cdot 1000$$

V - volumul (ml) de soluție 0,01 M
 $(\text{EDTA})\text{H}_2\text{Na}_2$ consumat la titrare;
F - factorul soluției de $(\text{EDTA})\text{H}_2\text{Na}_2$;
v - volumul (ml) al probei de apă.

Determinarea durității temporare: se realizează prin titrarea bicarbonaților și carbonaților de calciu și magneziu cu un acid mineral (acid clorhidric 0,1 M) în prezența indicatorului acido-bazic metiloranj (viraj: de la galben la galben-portocaliu). Practic poate fi calculată din alcalinitatea apei determinate anterior, prin titrare cu HCl 0,1N în prezența indicatorului metiloranj pentru 100 ml probă de apă analizată.



Duritatea temporară, exprimată în grade germane, se calculează cu relația de mai jos. adică, 1 ml HCl 0,1N titrează 2,8 mg CaO.

$$\text{gr. germane} = \frac{V \cdot F \cdot 2,8}{v \cdot 10} \cdot 1000$$

V - volumul (ml) de soluție 0,1 N HCl
 consumat la titrare;
F - factorul soluției de HCl;
v - volumul (ml) probei de apă ;

Determinarea durității totale prin metoda cu amestec alcalin (Wartha – Pfeifer)

Prin această metodă se determină duritatea temporară conform celor prezentate mai sus, și duritatea totală pentru probele de apă negative față de indicatorul acido-bazic fenolftaleină (care nu conțin carbonați și bicarbonați alcalini).

Duritatea permanentă D_p se calculează prin diferența dintre duritatea totală D_T și cea temporară D_t .

$$D_p = D_T - D_t$$

Principiul metodei :

Duritatea totală se determină pe aceeași probă în care s-a determinat duritatea temporară conform principiului prezentat anterior.

Se precipită sărurile solubile de Ca și Mg cu amestec alcalin 0,1N, iar excesul de amestec alcalin se titrează cu HCl 0,1N în prezență de metiloranj.

Reactivi :

- NaOH 0,1N
- Carbonat de Na 0,1N
- HCl 0,1N
- Amestec alcalin : volume egale de NaOH 0,1N și carbonat de Na 0,1N
- Metiloranj soluție 0,1%

Mod de lucru :

Se titrează 100 ml apă de analizat cu HCl 0,1N în prezență de metiloranj până la viraj de la galben la roz-portocaliu slab. Din volumul de acid utilizat se calculează duritatea temporară.

Apoi se tratează proba cu 25 ml amestec alcalin și se fierbe 10 min. Se răcește și se trece cantitativ în balon cotat de 200 ml completând la semn cu apă bidistilată.

Se filtrează, după ce primele porțiuni cca 25 ml se aruncă, se iau din filtrat 100 ml care se retitrează cu HCl 0,1N în prezența indicatorului metiloranj până la viraj de la galben la slab roz-portocaliu.

Calcul pentru duritatea totală :

$$\text{Grade germane} = (25 - 2V) \cdot 2,8$$

Unde V este volumul de HCl 0,1N utilizat la titrarea excesului de amestec alcalin. Acest volum se înmulțește cu 2 deoarece s-a titrat numai jumătate din filtratul obținut după fierbere.

Interpretarea rezultatelor :

Pentru apa potabilă duritatea totală în grade germane trebuie să fie minim 5.

Proba	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Duritate totală									
Duritate temporară									

3.7. Determinarea proprietăților chimice ale probelor de apă potabilă: analiza unor componente poluante cu potențial toxic

3.7.1. Determinarea substanțelor oxidabile

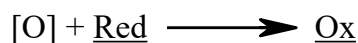
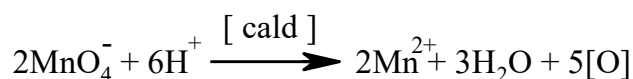
Acest parametru global exprimă cantitatea de substanțe organice (oxidabile) în proba de apă. Importanța acestui parametru constă în faptul că prezența în apă a compușilor organici oxidabili favorizează dezvoltarea unor germeni patogeni.

Determinarea se poate realiza prin 2 metode astfel :

1. *determinarea substanțelor oxidabile prin titrare la cald cu soluție KMnO_4 în mediu acid*

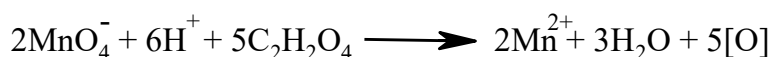
Principiul metodei:

Soluția KMnO_4 este adăugată în exces; după terminarea reacțiilor de oxidare excesul de KMnO_4 se retitrează cu soluție de acid oxalic (punctul de echivalență este indicat prin decolorarea soluției)



}

Procesul de oxidare cu
excesul de permanganat

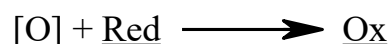
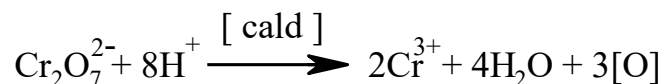


Retitrarea excesului de reactiv

2. *determinarea substanțelor oxidabile prin titrare cu soluție de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ în mediu acid;*

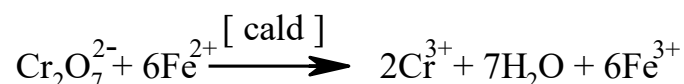
Principiul metodei :

Proba de apă se tratează cu soluție $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ în mediu acid în exces ; excesul de reactiv se retitrează cu sare *Mohr* în prezența indicatorului de feroină. În procesul de retitrare, ionul



}

Procesul de oxidare
cu excesul de reactiv



Retitrarea excesului de reactiv

Fe^{2+} din sarea *Mohr* se oxidează la ionul Fe^{3+} (viraj: de la albastru deschis la roșu).

3.7.2. Determinarea azotului în probele de apă

Formele sub care apare azotul în natură sunt:

- azot molecular N_2 ;
- azot legat în diferite combinații organice;
- amoniac (NH_3);
- azotiți (NO_2^-);
- azotați (NO_3^-).

3.7.2.1. Determinarea azotului organic

Azotul organic este azotul provenit de la compușii biologici (proteine, peptide, aminoacizi).

Principiul metodei

Metode de determinare a azotului organic presupune mineralizarea azotului organic, după îndepărtarea azotului amoniacal și determinarea lui prin titrare sau colorimetric, sub formă de amoniac.

Mod de lucru

Proba de analizat se introduce într-un balon Kjeldahl. Apoi se diluează cu apă bidistilată, se neutralizează la $pH=7$ în prezența indicatorului roșu de bromfenol și se adaugă soluție tampon fosfați pentru a obține pH -ul optim de 7,4. Se fierbe proba pentru îndepărtarea amoniacului. Conținutul rămas în balon se mineralizează în prezență de acid sulfuric concentrat până ce lichidul devine complet clar. Se trece la distilarea probei, iar distilatul se prinde într-un vas de titrare în care s-a introdus acid boric și amestec de indicatori. Se titrează distilatul cu acid sulfuric cu titrul cunoscut până ce indicatorul virează de la violet la albastru-gri. Paralel se lucrează și un martor în aceleași condiții ca și proba.

Calculul și exprimarea rezultatelor

Rezultatul se exprimă în $mg\ N\ organic/L$ și se calculează cu formula:

$$N_{organic} = \frac{V_1 - V_2}{V_0} \cdot c \cdot 14,01 \cdot 1000 \quad mg/L; \text{ în care:}$$

- V_0 - volumul probei de analizat, ml;
- V_1 - volumul soluției de acid sulfuric, cu titrul cunoscut, utilizată la titrarea probei, ml;
- V_2 - volumul soluției de acid sulfuric, cu titrul cunoscut, utilizată la titrarea probei martor, ml;
- c - concentrația exactă a soluției cu titrul cunoscut de acid sulfuric utilizată pentru titrare, mol/L ;
- 14,01 - masa atomică relativă a azotului;

Determinarea azotului total

Determinarea compușilor azotului este foarte importantă pentru stabilirea condițiilor de potabilitate ale unei surse de apă. Derivații de azot se determină numai în probe proaspete de apă sau perfect conservate. Azotul total din apă este format din azotul organic și azotul mineral (amoniac, nitriți, nitrați).

Principiul metodei

Azotul din apă este mineralizat cu acid sulfuric concentrat și transformat în sulfat de amoniu care este distilat în mediu alcalin.

Mod de lucru

Proba de analizat se introduce într-un balon Kjeldahl. Peste probă se adaugă acid sulfuric concentrat și un amestec catalizator. Se mineralizează până ce lichidul devine complet clar. Se trece conținutul cantitativ în balonul de distilare și se adaugă hidroxid de sodiu până ce mineralizatul devine roșu în prezența indicatorului fenolftaleina. Distilatul este prins într-un volum cunoscut de acid sulfuric. După distilare se titrează excesul de acid sulfuric cu hidroxid de sodiu în prezență de roșu de metil.

Calculul și exprimarea rezultatelor

Rezultatul se exprimă în mg N total/L și se calculează cu formula:

$$N_{\text{total}} = \frac{V_1 c_1 - V_2 c_2}{V} \cdot 14,01 \cdot 1000 \text{ mg/L ; în care:}$$

V_1 - volumul cunoscut de acid sulfuric, cu titrul cunoscut, ml

c_1 - concentrația acidului sulfuric, Eq/L

V_2 - volumul de hidroxid de sodiu, cu titrul cunoscut, folosit la titrarea excesului de acid sulfuric, ml

c_2 - concentrația hidroxidului de sodiu, val/L

3.7.2.2. Determinarea amoniacului

Amoniacul rezultă în apă din degradarea incompletă a substanțelor organice care conțin azot sau poate proveni de asemenea din sol. El reprezintă primul stadiu de descompunere a substanțelor organice și de aceea indică o poluare recentă. Amoniacul este prezent în apele naturale ca produs normal de degradare biologică a materiilor organice conținând azot, sau provine din deversările de ape industriale și drenările de la irigarea culturilor agricole fertilizate cu îngrășăminte azotate. Amoniacul reprezintă stadiul de descompunere al substanțelor organice cu conținut de azot în molecula lor și de aceea ne indică o poluare recentă (ore-zile) și în consecință foarte periculoasă. Are miros caracteristic, înțepător, foarte solubil în apă, cu caracter alcalin:



Amoniacul, în formă neionizată, NH_3 , este toxic pentru pești. La efectuarea analizei se vor utiliza reactivi de calitate pentru analiză (p.a.) sau de calitate echivalentă și apă bidistilată lipsită de amoniac, verificată prin tratare cu reactiv Nessler.

Principiul metodei

Metoda se bazează pe proprietatea amoniacului de a forma (în mediu alcalin) cu reactivul Nessler (tetraiodomercuriatul de potasiu) iodura amido-oxi-dimercurică de culoare galbenă, portocalie sau roșie a cărei intensitate se măsoară fotometric și este proporțională cu concentrația de amoniac.

Aparatură și materiale

- sticlărie curentă de laborator;
- spectrofotometru care să permită măsurarea absorbantei la lungimea de undă de 410 nm.

Mod de lucru

Într-o eprubetă se introduc 10 ml probă, se adaugă reactivul Nessler (tetraiodomercuriatul de potasiu) și se formează iodura amido-oxi-dimercurică de culoare galbenă, se măsoară absorbanta. Cu absorbanta obținută se calculează cantitatea corespunzătoare de amoniac folosind curba de etalonare. În proba de analizat se adaugă sare Seignette și reactiv Nessler se agită și se lasă în repaus 10 minute. Se citește la spectrofotometru la 410 nm, în cuva de 1 cm, valoarea absorbantei, în compensație cu o probă martor pregătită în același fel ca și proba de analizat.

Calculul și exprimarea rezultatelor

Rezultatul se exprimă în mg NH₃/L, citindu-se de pe curba de etalonare.

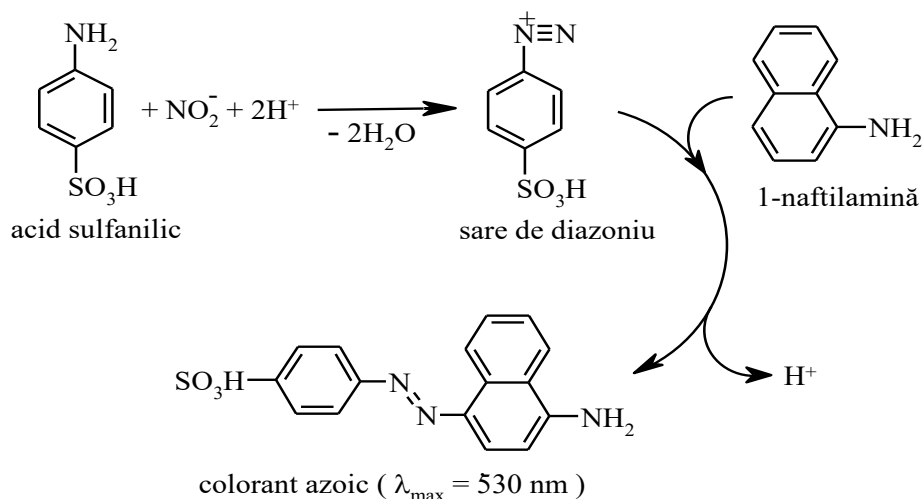
3.7.2.3. Determinarea nitriților

Anionul azotit este considerat a fi oncogen. Concentrația maximă admisă în apă este 0,1 ppm.

Nitriții pot proveni din reducerea nitraților în prezența unei flore reducătoare și a unei temperaturi a mediului mai ridicate. Metodele de determinare ale nitriților în apa potabilă se bazează pe reacția de diazotare – cuplare, din care rezultă coloranți azoici, de obicei de culoare roșie.

Determinarea nitriților cu acid sulfanilic și 1-naftilamină

Metoda se bazează pe faptul că nitriții reacționează cu acidul sulfanilic în mediu acid, rezultând o sare de diazoniu care cuplată cu 1-naftilamina formează un compus azoic colorat în roșu. Conform datelor firmei “Merck”, domeniul de concentrație a ionului azotit, în care se poate utiliza metoda, este 0,02 – 0,6 mg NO₂/ l. Reacțiile chimice aferente sunt redată mai jos.



Determinarea ionului azotit prin reacții de cuplare a sărurilor de diazoniu cu diferite amine aromatice sau cu fenoli, este deranjată de următorii ioni sau substanțe:

Ag^+ , Fe^{2+} , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , Br^- , CN^- , NO_3^- , S^{2-} , ClO_4^- , acid oxalic, acid citric, acid ascorbic, acid tartric.

Înlăturarea ionilor deranjanți se poate realiza prin:

- filtrarea probei prin cărbune activ ;
- co-precipitarea ionilor deranjanți cu $\text{Al}(\text{OH})_3$ în mediu alcalin.

Mod de lucru:

Se pipetează în tuburi colorimetrice între 0,1 și 2 cm³ soluție etalon, care se tratează la fel ca și proba de analizat. Se introduc peste proba de analizat, într-o eprubetă, soluție acetică de α naftilamină și soluție acetică de acid sulfanilic. Se lasă în repaus 20 minute pentru dezvoltarea culorii. Citindu-se extincția la 540 nm, se trasează graficul de etalonare, utilizând cuva de 1 cm drum optic sau se păstrează ca și scară la comparare.

Calculul și exprimarea rezultatelor

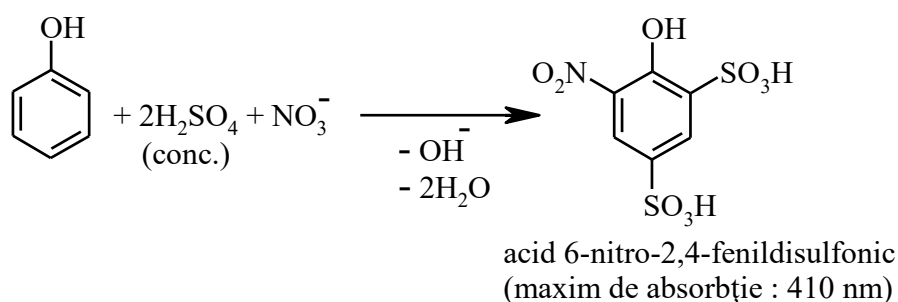
Rezultatul se exprimă în mg NO_2^-/L , citindu-se de pe curba de etalonare sau raportându-se la scara de comparare.

3.7.2.4. Determinarea nitraților

Azotații (nitrații) din apă provin din sol, dar mai ales în urma mineralizării substanțelor organice poluante de natură proteică sau din fertilizatori și pesticide ce conțin azot. Ei pot avea o acțiune directă asupra organismului prin blocarea hemoglobinei cu formare de methemoglobină, dar și una indirectă prin scăderea rezistenței generale a organismului. Nitrații pot constitui un factor de dezvoltare a algelor sau a altor vegetale acvatice. Metode aplicabile pentru determinarea azotaților pot fi: gravimetrice, volumetrice, electrometrice, optice. Metodele electrometrice presupun: determinarea polarografică și potențiometrică a anionului azotat. Astfel, s-au construit electrozi ion-selectivi (ISE) pentru determinarea ionului NO_3^- , care sunt utilizați în analiza apelor, la temperatură constantă și în soluție tamponată. Metodele optice sunt cele mai frecvente, una dintre acestea constând în **nitrarea acizilor fenol sulfonici**.

Principiul metodei

Nitrații reacționează cu acidul fenol disulfonic formând în prezență de amoniac nitroderivați de culoare galbenă a căror intensitate este proporțională cu concentrația nitraților.



Anionul azotat, în mediu de acid sulfuric concentrat, nitrează fenolul, rezultând acid 6-nitro-2,4-fenildisulfonic, produs colorat în galben.

Proba se aduce la sec într-o capsulă de porțelan, se tratează cu acid fenoldisulfonic după răcire, se adaugă apă distilată și apoi amoniacul cu picătura până ce culoarea galbenă formată nu se mai intensifică. Intensitatea colorației se citește pe spectrofotometru la 410 nm, față de o probă martor prelucrată identic. Valoarea concentrației se citește de pe curba de etalonare prelucrată în aceleași condiții ca și proba.

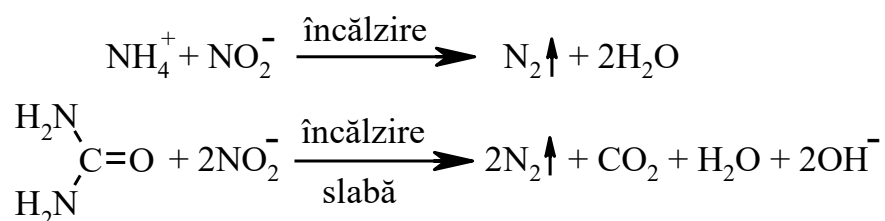
Determinarea este deranjată de:

- Compuși organici colorați;

Îndepărtare acestora se realizează prin filtrare cu cărbune activ, coprecipitare cu AgCl sau coprecipitare cu Al(OH)₃.

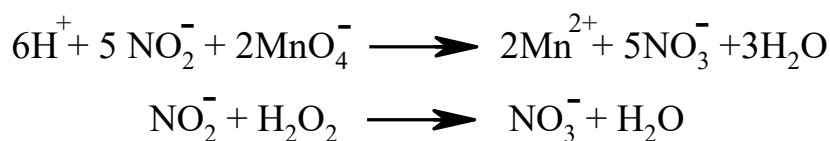
- Anionul azotit (NO₂⁻).

Acest neajuns se depășește fie prin descompunerea azotiților, fie prin oxidare la ionul



azotat și determinarea azotitului prin diferență. Îndepărtarea prin descompunere a ionului azotit (NO₂⁻) deranjant din probă se poate realiza prin încălzirea probei cu săruri de amoniu sau cu uree:

Oxidarea ionului azotit (NO₂⁻) deranjant din probă la ionul azotat (NO₃⁻) se poate realiza cu anionul permanganat sau cu apă oxigenată:



În acest caz se procedează astfel: se oxidează anionul azotit, prezent în probă, la azotat și se determină azotatul total (existent inițial în probă, împreună cu azotatul rezultat ca urmare a reacției de oxidare). În continuare se determină, din aceeași cantitate de probă, anionul azotit (prin metoda prezentată anterior).

Din diferența celor două determinări se poate calcula cantitatea de anion azotat din proba inițială.