

CONTROLUL PARAMETRILOR DE CALITATE AI APEI

3. Proprietăți chimice globale

În România apa potabilă este definită și reglementată prin Legea nr. 458 din 8 iulie 2002 - privind calitatea apei potabile, completată și modificată prin Legea nr. 311 din 28 iunie 2004.

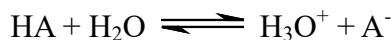
Un exemplu de buletin de analiză pentru apa potabilă întocmit conform legii este redat în tabelul următor:

Indicatorii buletinului de analiză pentru apa potabilă

Nr. Crt.	Determinări Chimice	Unit. de măsură	Valori maxim admise
1	Duritate Totala	grad german	min 5
2	Duritate Permanenta	grad german	*
3	Duritate Temporara	grad german	*
4	Fier (Fe_2^+)	mg/L	0.20
5	Oxid de Fier (Fe_3^+)	mg/L	0.20
6	Nitrați (NO_3^-)	mg/L	50
7	Nitriți (NO_2^-)	mg/L	0.50
8	pH	unit.ph	Între 6.5 - 8.5
9	Alcalinitate permanentă	mEq/L	*
10	Alcalinitate totală	mEq/L	*
11	Calciu (Ca_2^+)	mg/L	180
12	Magneziu (Mg_2^+)	mg/L	80
13	Bicarbonati (HCO_3^-)	mg/L	*
14	Mangan	mg/L	0.05
15	CO_2 liber	mg/L	*
16	Carbonați (CO_3^{2-})	mg/L	*
17	Salinitate	%	*
18	TDS	mg/L	*
19	Reziduu Fix la 150 °C	mg/L	1200
20	Conductivitate	$\mu\text{S}/\text{cm}$	2500
21	Hidrogen Sulfurat	mg/L	0.10
22	Cloruri (Cl^-)	mg/L	250
23	Amoniu (NH_4^+)	mg/L	0.50
24	Sulfați SO_4^{2-}	mg/L	250
25	Sodiu si Potasiu (Na^+, K^+)	mg/L	200
26	Substanțe organice (oxidabile)	mg/L	12

3.1. Aciditatea și alcalinitatea, sisteme tampon

Procesul de disociere sau ionizare a unui acid HA în soluție apoasă diluată implică transferul unui proton de la acid la apă, cea din urmă acționând ca acceptor de protoni, transformându-se în acidul H_3O^+ :



Tendința unui acid de a disocia este exprimată prin constanta de disociere (K). Această constantă se exprimă, în funcție de concentrațiile de echilibru ale speciilor chimice implicate în ecuația de mai sus, prin următoarea expresie:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

[...] - concentrațiile molare ale speciilor respective.

$[\text{H}_2\text{O}]$ - concentrația molară a apei neimplicate în procesul de protonare.

Pentru acizii cu tărie moderată, numai o fracție infimă a moleculelor de apă este protonată astfel concentrația de echilibru a moleculelor de apă neprotonată, $[\text{H}_2\text{O}]$, este practic egală cu concentrația molară a apei în apa pură (la 22 °C această concentrație este aproximativ 55,55 mol/l). Astfel se obține o altă constantă, K_a - constanta de aciditate a acidului AH. Pentru a simplifica relația de mai sus, concentrația moleculelor de apă protonate, $[\text{H}_3\text{O}^+]$, s-a notat cu $[\text{H}^+]$ caz în care această nouă constantă devine :

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Valoarea acestei constante pentru acizii mai tari, în cazul cărora echilibrul de protonare a moleculelor de apă este deplasat spre dreapta, este mai mare; constanta de aciditate a acizilor slabi are echilibrul de protonare a moleculelor de apă deplasat spre stânga și o valoare mai mică. În cazul unui acid dat, oarecare, valoarea constantei de aciditate depinde de temperatură.

Pentru exprimarea cantitativă a acidității se utilizează exponentul de aciditate $\text{p}K_a$; acesta se definește ca logaritmul (în baza 10 și cu semnul schimbat) a constantei de aciditate:

$$\text{p}K_a = \log_{10} \frac{1}{K_a} = -\log_{10} K_a$$

Acizii care au o slabă tendință de a ceda protoni moleculelor de apă, sunt acizi slabi. Acizii care cedează protoni cu ușurință, sunt acizi mai tari. Acizii mai tari au valori $\text{p}K_a$ mai mici, în schimb acizii mai slabi se caracterizează prin valori $\text{p}K_a$ mai mari.

Relația dintre pH și constanta de aciditate este dată de ecuația Henderson – Hasselbalch, care se deduce din expresia de definiție a constantei de aciditate în felul următor:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad ; \quad [\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

$$-\log_{10} [\text{H}^+] = -\log_{10} K_a - \log_{10} \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (\text{Henderson} - \text{Hasselbalch})$$

sau într-o formă mai generală:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \frac{[\text{acceptori de protoni}]}{[\text{donori de protoni}]}$$

CHIMIA FACTORILOR DE MEDIU, IGIENĂ ȘI NUTRIȚIE

Lucrări practice – REFERAT 2

Această ecuație permite calcularea constantei de aciditate pK_a pentru un acid din raportul molar al speciilor donoare și acceptoare de proton la un anumit pH. Deasemenea, se poate calcula pH-ul unei soluții a unei perechi conjugate acid-bază, cu ajutorul valorii pK_a , pentru un raport molar al speciilor implicate în echilibrul protolitic. Plecând de la același concept, se poate calcula raportul molar al donatorului și acceptorului de proton dacă se cunosc pH-ul și constanta de aciditate pK_a .

3.2. Sistemele tampon și rolul lor în organismele vii

Un sistem în care coexistă perechea **acid-bază conjugată** acționează ca un tampon acido-bazic, în sensul că sistemul se opune modificării pH-ului atunci când se adaugă o cantitate limitată de acid sau bază, cu condiția de a nu depăși limitele specifice sistemului tampon, cu alte cuvinte, cu condiția de a nu depăși “capacitatea de tamponare”.

Puterea de tamponare este maximă la pH-ul la care concentrația molară a acceptorului de proton este egală cu cea a donatorului de proton; în acest caz și $pH = pK_a$. Puterea de tamponare scade cu creșterea sau scăderea pH-ului față de acest punct, consecință directă a modificării raportului dintre speciile acceptoare și donoare de proton.

Lichidele intra și extracelulare din organismele vii conțin perechi acid-bază conjugată, care acționează ca tamponare la pH-ul normal al acestor lichide.

Perechea de ioni $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ constituie **cel mai important tampon intracelular**. Capacitatea de tamponare a acestui sistem este maximă la $pH=7,2$ și asigură o valoare normală de pH intracelular de 6,8 considerat a fi neutralitatea pentru temperatura de $37^\circ C$.

Principalul **tampon extracelular** din sânge și lichidul interstițial al vertebratelor este sistemul acid carbonic/bicarbonat: H_2CO_3/HCO_3^- care asigură un pH în sângele arterial normal de 7,4 (7,35-7,45). Acest sistem are câteva proprietăți distincte :

- Exponentul de aciditate al acidului carbonic, la $25^\circ C$,
 - la prima treaptă de ionizare, este $pK_{a1} = 6,37$;
 - la a doua treapta de ionizare $pK_{a2} = 10,25$.
- Capacitatea de tamponare a sistemului H_2CO_3/HCO_3^- pentru pH în jur de 7 se explică prin faptul că o cantitate mică de donori de protoni, H_2CO_3 , este în echilibru labil cu o rezervă relativ mare de CO_2 gazos din plămâni. Când sângele trebuie să absoarbă excesul de OH^- , acidul carbonic, care este utilizat și transformat în anion bicarbonat (HCO_3^-) este refăcut rapid din rezerva de CO_2 .
- CO_2 fiind produsul final principal al arderii aerobe a combustibilului molecular, raportul constant $HCO_3^- : H_2CO_3$ în sânge este o reflectare a vitezei de producere a CO_2 în timpul oxidării tisulare și a vitezei de eliminare a CO_2 prin expirație. Fosfații organici precum glucozo-6-fosfatul și ATP-ul contribuie de asemenea la puterea de tamponare intracelulară.

Alte sisteme tampon implicate la nivelul organismului uman sunt datorate hemoglobinei precum și aminoacizilor liberi sau altor proteine intra/extracelulare.

Reglarea valorilor de pH prin sistemele tampon este susținută în primul rând pulmonar (CO_2) și renal (HCO_3^-) iar dereglările posibile conduc la :

- acidoza metabolică (crește presiunea CO_2 prin hipoventilație alveolară)
- acidoza respiratorie (tamponarea unui exces de acizi sau pierderea unei baze)
- alcaloza metabolică (nivelul plasmatic de bicarbonat crescut)
- alcaloza respiratorie (scăderea primară a presiunii arteriale a CO_2 prin hiperventilație alveolară)

3.3. Alcalinitatea apei

Alcalinitatea unei probe de apă este cauzată de prezența :

- bicarbonaților metalelor alcaline și alcalino-pământoase,
- carbonaților alcalini
- hidroxizilor solubili
- mai rar a boraților, silicaților, fosfaților, hidrosulfurilor dizolvați în apă

Alcalinitatea permanentă - se datorează prezenței **bazelor libere și a carbonaților alcalini**

Se determină prin **titrare cu HCl** în prezența indicatorului acido-bazic **fenolftaleină** (viraj: la pH 8,2).



Ecuatiile chimice alăturate ilustrează mersul titrării acido-bazice.

Alcalinitatea totală - se datorează **bazelor libere, carbonaților alcalini și bicarbonaților alcalini și alcalino-pământoși**. Se determină prin titrare cu

HCl în prezența indicatorului acido-bazic **metil-orange** (viraj la pH 4,4). Ecuatiile chimice alăturate reprezintă procesele chimice care au loc în timpul titrării.



Determinarea practică a alcalinității apei : se efectuează prin metoda titrimetrică

Principiul metodei:

Proba de apă luată în lucru se titrează cu HCl 0,1N în prezența fenolftaleinei sau metiloranjului după caz, astfel :

- Alcalinitatea permanentă P se determină prin titrare în prezența fenolftaleinei (sunt titrați hidroxizii și carbonații alcalini)
- Alcalinitatea totală T se determină prin titrare în prezența metiloranjului (sunt titrați hidroxizii, carbonații și bicarbonații alcalini)
- Clorul rezidual din apa tratată cu clor interferează în timpul titrării; acesta se poate îndepărta cu câteva picături de soluție de tiosulfat de sodiu ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,1 M adăugate probei înainte de titrare.



CHIMIA FACTORILOR DE MEDIU, IGIENĂ ȘI NUTRIȚIE

Lucrări practice – REFERAT 2

Reactivi utilizați :

- tiosulfat de sodiu sol 0,1N
- acid corhidric sol 0,1N
- fenolftaleină sol.alcoolică 0,5%
- metiloranj sol.alcoolică 0,1%

Mod de lucru :

100 ml probă de apă se titrează în prezența indicatorului corespunzător pâna la :

- dispariția culorii roz în cazul alcalinității permanente P . Atunci când la adăugarea indicatorului în proba de apă supusă analizei aceasta rămâne incoloră, se consideră că proba de apă nu prezintă alcalinitate permanentă.

- apariția culorii galben – portocaliu persistente pentru alcalinitatea totală T

Exprimarea rezultatelor : alcalinitatea se exprimă în ml HCl 0,1N/ 100 ml apă

Interpretarea rezultatelor :

Proba	1	2	3	4	5	6	7	8	9
P – alcalinitate permanentă									
T – alcalinitate totală									

Rezultat titrare	Alcalinitate dată de hidroxizi	Alcalinitate dată de carbonați	Alcalinitate dată de bicarbonați
$P = 0$	0	0	T
$P < \frac{1}{2} T$	0	2P	T-2P
$P = \frac{1}{2} T$	0	2P	0
$\frac{1}{2} T < P < T$	2P - T	2(T-P)	0
$P = T$	T	0	0

Observații

CHIMIA FACTORILOR DE MEDIU, IGIENĂ ȘI NUTRIȚIE

Lucrări practice – REFERAT 2

3.4. Aciditatea apei - exprimă cantitativ prezența dioxidului de carbon liber și a sărurilor cu hidroliză acidă. Aciditatea probelor de apă se determină prin titrare cu soluție **0,1 M de hidroxid de sodiu**.

- La titrarea în prezența indicatorului **fenolftaleină** se determină "**aciditatea totală**" (include și CO₂ liber);
- La titrarea în prezența indicatorului **metilorange** se determină "**aciditatea reală**" (include numai acizii minerali).

Clorul rezidual deranjează determinarea acidității - se îndepărtează înainte de titrare prin tratarea probei de apă cu cantități mici de soluție (0,1 M) de tiosulfat de sodiu.

Determinarea acidității apei

Reactivi utilizați :

- tiosulfat de sodiu sol 0,1M
- hidroxid de sodiu sol 0,1N
- fenolftaleină sol.alcoolică 0,5%
- metiloranj sol.alcoolică 0,1%

Mod de lucru :

100 ml probă de apă se titrează cu hidroxid de sodiu sol 0,1N în prezența indicatorului corespunzător astfel :

- în prezența fenolftaleinei până la apariția unei culori roz persistente pentru determinarea acidității totale reprezentate de CO₂ liber
- în prezența indicatorului metiloranj (viraj: de la galben la galben-portocaliu) pentru a determina aciditatea minerală dată de prezența acizilor minerali.

Exprimarea rezultatelor : alcalinitatea se exprimă în ml NaOH 0,1N/ 100 ml apă

Interpretarea rezultatelor :

Proba	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Aciditate totală									
Aciditate minerală									

Observații

3.5. Determinarea pH-ului

pH-ul apei variază puțin față de pH-ul neutru datorită prezenței dioxidului de carbon, bicarbonaților și carbonaților.

Apele dure au pH-ul mai ridicat comparativ cu apele moi. Pentru determinarea pH-ului apei se folosesc metode colorimetrice și electrometrice.

Metoda colorimetrică cu scară etalon de comparare

Principiul metodei

Metoda constă în compararea culorii probei de analizat care conține un amestec de soluții indicator (roșu de metil și albastru de bromtimol), cu aceea a unei scări etalon de comparare.

Reactivi:

- apă bidistilată
- amestec de soluții indicator realizate astfel:

a) Roșu de metil, soluție: 0,1 g roșu de metil se dizolvă în 100 ml alcool etilic 96% volum la care se adaugă 7,4 ml soluție de hidroxid de sodiu 0,05 n și se completează cu apă până la 500 ml;

b) Albastru de bromtimol, soluție: 0,1 g albastru de bromtimol se dizolvă în 50 ml alcool etilic 96% vol. la care se adaugă 3,8 ml soluție de NaOH 0,05 n și se completează cu apă până la 250 ml.

Se amestecă cele două soluții de indicator în raport sol a) : sol b) de 1:2. Se păstrează în sticlă colorată la rece și întuneric.

Realizarea soluțiilor etalon pentru scara etalon de comparare:

- soluția 1 - de clorură de cobalt: 5,95 g clorură de cobalt ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) se introduc într-un balon cotat de 100 ml și se aduce la semn cu acid clorhidric 1%;
- soluția 2 - de clorură ferică: 4,505 g clorură ferică ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) se introduc într-un balon cotat de 100 ml și se aduc la semn cu HCl 1%;
- soluția 3 - de clorură de cupru: 20 g clorură de cupru ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) se introduc într-un balon cotat de 50 ml și se aduce la semn cu HCl 1%;
- soluția 4 - de sulfat de cupru: 10 g sulfat de cupru ($\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) se introduc într-un balon cotat de 50 ml și se aduce la semn cu H_2SO_4 1%.

Într-un set de eprubete identice, din sticlă incoloră, se introduc soluțiile etalon și apă, conform tabelului următor. Eprubetele se închid apoi ermetic cu dop rodat sau prin flambare.

Modul de lucru

Se introduc 10 ml apă de analizat, într-o eprubetă identică cu cele din scara etalon și se adaugă 0,6 ml din soluția de amestec indicator. Se agită conținutul, iar colorația obținută se compară cu cea a soluțiilor din scara etalon. Rezultatul este valoarea pH-ului înscrisă pe eprubeta din scara etalon a cărei culoare corespunde cu cea a probei de analizat.

CHIMIA FACTORILOR DE MEDIU, IGIENĂ ȘI NUTRIȚIE

Lucrări practice – REFERAT 2

Componența scării etalon pentru măsurarea colorimetrică a pH-ului

pH	Soluție 1 CoCl ₂ ·6H ₂ O [ml]	Soluție 2 FeCl ₃ ·6H ₂ O [ml]	Soluție 3 CuCl ₂ ·2H ₂ O [ml]	Soluție 4 CuSO ₄ ·5H ₂ O [ml]	Apă [ml]
5,8	1,35	5,85	0,05	-	2,25
6,0	1,30	5,50	0,15	-	3,05
6,2	1,40	5,50	0,25	-	2,85
6,4	1,40	5,00	0,40	-	3,20
6,6	1,40	4,25	0,70	-	3,65
6,8	1,80	3,05	1,00	0,40	3,75
7,0	1,80	2,50	1,45	1,05	3,50
7,2	2,10	1,80	1,75	1,40	3,25
7,4	2,20	1,60	1,80	1,90	2,50
7,6	2,20	1,40	2,25	2,20	2,25
7,8	2,20	1,05	2,20	3,10	1,45
8,0	2,20	1,00	2,10	4,00	0,70
8,2	2,20	1,00	2,00	4,30	0,50
8,4	2,20	0,80	1,60	5,00	0,40

Calculul și exprimarea rezultatelor

Rezultatul se exprimă în unități de pH, cu o zecimală.

Proba	1	2	3	4	5	6	7	8	9
pH									