

ΦΡΟΝΤΙΣΤΗΡΙΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ ΠΟΣΟΤΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

**ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ -
ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑΣ Η₂Ο**

Αθήνα, 2018

ΣΥΜΠΛΟΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ (Σ.Ο.)

Μέχρι το 1945: περιορισμένη εφαρμογή

- **1945:** Ανακοίνωση χρήσης **Αμινοπολυκαρβονικών Οξέων** ως **Χηλικών Αντιδραστηρίων** στην Ανάλυση
- **Σήμερα:** Συμπλοκομετρικές ογκομετρικές μέθοδοι για τον προσδιορισμό σχεδόν όλων των στοιχείων του Περιοδικού συστήματος

► Η ραγδαία ανάπτυξη των Σ.Ο. οφείλεται:

- στην δυνατότητα χρήσης **μιάς μόνο πρότυπης ουσίας**
- στην ανάπτυξη των **μεταλλοχρωμικών ή μεταλλικών δεικτών**

$M + nL \rightleftharpoons ML_n$ αντίδραση αντικατάστασης κατά Lewis
οξύ βάση
(δέκτης e^-) (δότης e^-)

► Για να χρησιμοποιηθεί μια **αντίδραση σχηματισμού συμπλόκου** στην ογκομετρική Ανάλυση, πρέπει να είναι :

- Ταχεία
- Ποσοτική και στοιχειομετρική

Μονοσχιδείς υποκαταστάτες (NH_3 , CN^- , I^-) ακατάλληλοι διότι:

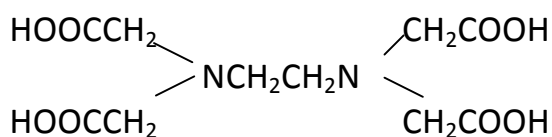
- α. αντιδρούν σε πολλά στάδια και σχηματίζουν περισσότερα του ενός σύμπλοκα (με πολλούς αριθμούς μοριακής σύνταξης)
- β. δεν παρατηρείται απότομη αύξηση κάποιου συμπλόκου
- γ. K_f μικρές

χηλικά αντιδραστήρια (π.χ. EDTA)

σταθερά σύμπλοκα 1:1 με τα περισσότερα M

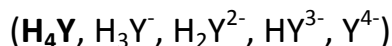
- Τρόπος καθορισμού του Ι.Σ.

ΣΥΜΠΛΟΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΕ EDTA




$$\begin{aligned} K_1 &= 1,02 \times 10^{-2} \\ K_2 &= 2,14 \times 10^{-3} \\ K_3 &= 6,92 \times 10^{-7} \\ K_4 &= 5,50 \times 10^{-11} \end{aligned}$$

Αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ



Υπερισχύουν: H_2Y^{2-} σε pH 3-6, HY^{3-} σε pH 7-10 και Y^{4-} σε pH > 10

► Y^{4-} : εξασχιδής υποκαταστάτης

Η σύνδεση με το M γίνεται από τα  δύο άτομα αζώτου
Τέσσερα καρβοξυλικά οξυγόνα
(αδέσμευτα ζεύγη e^-)

ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΟΥ EDTA

1. Το Y^{4-} σχηματίζει πολύ σταθερά σύμπλοκα ιόντα με τα περισσότερα M, K_f μεγάλη και σε αναλογία 1:1
2. Επειδή οι σταθερές σχηματισμού K_f των συμπλόκων M-EDTA κυμαίνονται μεταξύ ευρυτάτων ορίων για τα διάφορα M, επίτευξη εκλεκτικότητας με έλεγχο του pH της ογκομέτρησης
3. Το **δινάτριο άλας του EDTA** $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (MB = 372,24)
 - πρότυπη ουσία
 - μεγάλης καθαρότητας
 - χαμηλού κόστους
 - ευδιάκριτα T.Σ. (μεγάλη μεταβολή ΔpM στο I.Σ.)
4. Όλα τα M-EDTA σύμπλοκα είναι ευδιάλυτα
(δεν προκύπτουν σφάλματα εξαιτίας συγκαθίζησης)

H_4Y, H_3Y : δυσδιάλυτα στο νερό

$Na_2H_2Y, (NH_4)_2H_2$: ευδιάλυτα στο νερό, σταθερά, όχι υγροσκοπικά

ΜΕΤΑΛΛΟΧΡΩΜΙΚΟΙ Ή ΜΕΤΑΛΛΙΚΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ

- Είναι και *Πρωτολυτικοί Δείκτες*
- Οργανικές ενώσεις, που σχηματίζουν χηλικά σύμπλοκα **ΜΔ** με τα μεταλλοϊόντα, που έχουν **διαφορετικό χρώμα** από το χρώμα του ελεύθερου δείκτη **Δ**.

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

1. Αντίδραση Σχηματισμού του Έγχρωμου Συμπλόκου **ΜΔ** πολύ ευαίσθητη, ώστε και λίγο πριν το Ι.Σ., έντονος χρωματισμός
2. Διαφορετικό χρώμα του **ΜΔ** από το **Δ**
3. Εξειδίκευση του δείκτη (ή τουλάχιστον εκλεκτικότητα)
4. Σχηματισμός του **ΜΔ** γρήγορα και αντιστρεπτά
5. $K_f(\text{ΜΔ}) > 10^4 \rightarrow$ **απότομη χρωματική αλλαγή**
6. $K_f(\text{ΜΥ}) \gg K_f(\text{ΜΔ})$, ώστε στο Τ.Σ.
 $\text{ΜΔ} + \text{Υ} \rightleftharpoons \text{ΜΥ} + \text{Δ}$ να είναι ποσοτική
7. Η ανωτέρω αντίδραση να είναι και ταχεία
8. Οι παραπάνω όροι να πληρούνται στην περιοχή του pH της ογκομέτρησης

Μουρεξείδιο – Πορτοκαλί της ξυλενόλης – Μέλαν εριόχρωμα Τ

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ Ca^{2+}

και ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑΣ ΝΕΡΟΥ

Βιβλιογραφία: «Ποσοτική Ανάλυση» των Θ.Π. Χατζηγιάννου, Α.Κ. Καλοκαιρινού και Μ. Τιμοθέου-Ποταμιά, Αθήνα 1998, Κεφάλαιο 12

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο όρος «**σκληρότητα του νερού**» αναφέρεται στα άλατα που είναι διαλυμένα στο νερό, κυρίως του ασβεστίου και μαγνησίου. Αυτά τα άλατα είναι συνήθως όξινα ανθρακικά, θειικά και χλωριούχα. Το νερό μεγάλης σκληρότητας δημιουργεί προβλήματα τόσο στις οικιακές όσο και στις βιομηχανικές χρήσεις. Το σκληρό νερό είναι ακατάλληλο για πλύσιμο με το κοινό σαπούνι γιατί αντί να σχηματίζεται αφρός σαπουνιού, παράγονται αδιάλυτα σαπούνια ασβεστίου και μαγνησίου. Επιπλέον, το σκληρό νερό προκαλεί διάφορα και σοβαρά προβλήματα στους ατμολέβητες και σε παρόμοια μηχανήματα λόγω της απόθεσης λεβητόλιθου στα τοιχώματά τους κατά τη θέρμανση του νερού. Ο λεβητόλιθος αποτελείται κυρίως από ανθρακικό ασβέστιο ή ανθρακικό μαγνήσιο ή θειικό ασβέστιο ή μίγμα αυτών. Εξ αιτίας αυτών των αλάτων επιβάλλεται ο προσδιορισμός της σκληρότητας του νερού ούτως ώστε να λαμβάνονται μέτρα για την αποσκλήρυνσή του, όπου κρίνεται απαραίτητο.

Βράζοντας το νερό, τα ευδιάλυτα όξινα ανθρακικά άλατα μετατρέπονται σε δυσδιάλυτα ανθρακικά άλατα, σύμφωνα με την αντίδραση:



Η σκληρότητα του νερού που οφείλεται σε όξινα ανθρακικά άλατα, επειδή εξαφανίζεται με το βρασμό του, ονομάζεται **ανθρακική** ή **παροδική σκληρότητα**. Αντίθετα, η σκληρότητα που οφείλεται σε χλωριούχα ή θειικά άλατα, επειδή δεν εξαφανίζεται με το βρασμό του νερού, ονομάζεται **μη ανθρακική** ή **μόνιμη σκληρότητα**. Το άθροισμα της παροδικής και μόνιμης σκληρότητας αποτελεί την **ολική σκληρότητα** του νερού.

Η σκληρότητα του νερού εκφράζεται συνήθως σε γαλλικούς ή γερμανικούς σκληρομετρικούς βαθμούς:

1 **γαλλικός βαθμός σκληρότητας** (F°) \equiv 1 mg CaCO_3 / 100 ml νερού

1 **γερμανικός βαθμός σκληρότητας** (D°) \equiv 1 mg CaO / 100 ml νερού

Στην **Αμερική η σκληρότητα** εκφράζεται σε mg CaCO_3 / 1000 ml νερού, δηλαδή (ppm CaCO_3).

Συνήθως, **προσδιορίζεται η ολική σκληρότητα του νερού, δηλαδή το σύνολο του ασβεστίου και μαγνησίου, με συμπλοκομετρική ογκομέτρηση με EDTA**. Μάλιστα, ο προσδιορισμός αυτός αποτέλεσε τη σπουδαιότερη από τις πρώτες εφαρμογές των συμπλοκομετρικών ογκομετρήσεων με EDTA, θέση που κατέχει

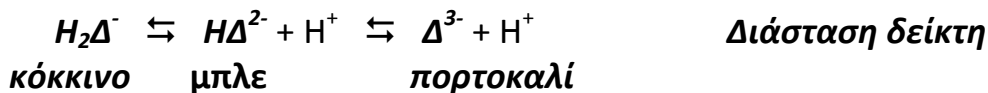
μέχρι και σήμερα. Ο προσδιορισμός της παροδικής σκληρότητας επιτυγχάνεται με ογκομέτρηση εξουδετέρωσης, ενώ η μόνιμη σκληρότητα υπολογίζεται από τη διαφορά ολικής σκληρότητας και παροδικής.

Κατά την ογκομέτρηση διαλύματος που περιέχει ιόντα ασβεστίου και μαγνησίου με EDTA σε pH 10, παρουσία δείκτη μέλανος εριοχρώματος T (EBT), πρώτα συμπλοκοποιούνται τα ιόντα του ασβεστίου και στη συνέχεια τα ιόντα του μαγνησίου. 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). Έτσι, η ποσότητα του EDTA, που καταναλώνεται, αντιπροσωπεύει το σύνολο των ιόντων ασβεστίου και μαγνησίου. Επειδή η διαφορά των τιμών των σταθερών σχηματισμού των συμπλόκων του ασβεστίου και του μαγνησίου με EDTA δεν είναι μεγάλη, δεν είναι δυνατή η ογκομέτρηση των ιόντων ασβεστίου παρουσία ιόντων μαγνησίου σε αυτό το pH. Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας του διαλύματος σε ασβέστιο και μαγνήσιο χωριστά γίνεται συμπλοκομετρικά με EDTA ως εξής: Προσδιορίζεται κατ' αρχήν το ασβέστιο παρουσία του μαγνησίου (αφού το δεύτερο «καλυφθεί» υπό μορφή δυσδιάλυτου $Mg(OH)_2$ σε pH 12-13 με δείκτη μουρεξείδιο ή καλσεΐνη ή καλκόν. Στη συνέχεια, προσδιορίζεται το σύνολο των ιόντων ασβεστίου και μαγνησίου σε pH 10 με δείκτη EBT. Τέλος, τα ιόντα μαγνησίου υπολογίζονται εκ διαφοράς από τα παραπάνω δεδομένα.

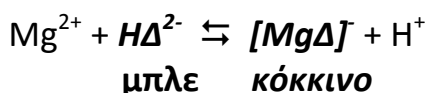
Ένας από τους όρους που πρέπει να πληροί ένας μεταλλικός δείκτης για να χρησιμοποιηθεί με επιτυχία σε μια συμπλοκομετρική ογκομέτρηση είναι η κατάλληλη τιμή της συμβατικής σταθεράς σχηματισμού $K_{M\Delta}$, του μεταλλοϊόντος με το δείκτη. Συγκεκριμένα, θα πρέπει $K_{M\Delta} > 10^4$ για να μη διασπάται το σύμπλοκο MΔ πριν από τη συμπλοκοποίηση όλων των ελεύθερων ιόντων ασβεστίου και μαγνησίου. Οι συμβατικές σταθερές σχηματισμού $K_{M\Delta}$ (M: Ca^{2+} ή Mg^{2+}) των συμπλόκων Ca-EBT και Mg-EBT σε pH 10 είναι $7,8 \times 10^3$ και $2,8 \times 10^5$, αντίστοιχα. **Η τιμή αυτή της $K_{Ca\Delta}$ δεν είναι αρκετά μεγάλη με αποτέλεσμα ο δείκτης EBT να είναι ακατάλληλος για τον καθορισμό του τελικού σημείου κατά την ογκομέτρηση του ασβεστίου. Έτσι, το σύμπλοκο διασπάται βαθμιαία και πολύ πριν από το ισοδύναμο σημείο, με αποτέλεσμα η χρωματική αλλαγή να γίνεται βαθμιαία και πολύ πρόωρα. Για το λόγο αυτό, όταν το δείγμα περιέχει μόνο ασβέστιο ή η περιεκτικότητά του σε μαγνήσιο είναι πολύ μικρή (μικρότερη από 5 % ως προς ασβέστιο), προστίθεται στο προς ογκομέτρηση διάλυμα μικρή ποσότητα ιόντων Mg^{2+} , με σκοπό να γίνει απότομα η χρωματική αλλαγή. Σε αυτή την περίπτωση, ποσότητα EDTA, ισοδύναμη με το μαγνήσιο που προστέθηκε, αφαιρείται από το EDTA που καταναλώθηκε συνολικά. **Εναλλακτικά, το μαγνήσιο προστίθεται στο διάλυμα EDTA πριν από την τιτλοδότησή του.****

ΑΡΧΗ ΜΕΘΟΔΟΥ

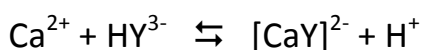
- A. Ο προσδιορισμός των ιόντων Ca^{2+} γίνεται με πρότυπο διάλυμα EDTA σε pH 10 παρουσία δείκτη μέλανος εριοχρώματος T, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



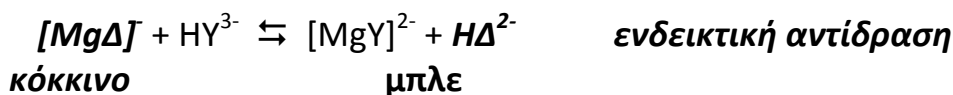
Διάσταση δείκτη



Σχηματισμός Συμπλόκου Mg-δείκτη



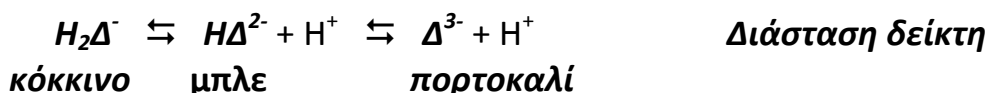
αντίδραση ογκομέτρησης



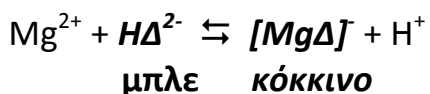
ενδεικτική αντίδραση

όπου, HY^{3-} είναι το κύριο ανιόν του EDTA σε pH 10, $H_3\Delta$ είναι ο δείκτης μέλαν εριόχρωμα T και $H\Delta^{2-}$ είναι το κύριο ανιόν του δείκτη σε pH 10.

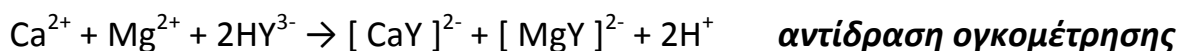
- B. Η **ολική σκληρότητα του νερού** προσδιορίζεται με ογκομέτρηση των ιόντων Ca^{2+} και Mg^{2+} ομοίως με πρότυπο διάλυμα EDTA σε pH 10 (παρ. 1) παρουσία δείκτη μέλανος εριοχρώματος T, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



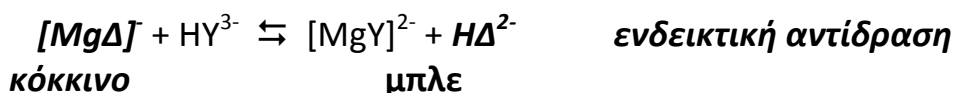
Διάσταση δείκτη



Σχηματισμός Συμπλόκου Mg-δείκτη



αντίδραση ογκομέτρησης



ενδεικτική αντίδραση

ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

1. Διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 2M, έτοιμο. [17 ml (12 N) → 100 ml, με απιοντ. νερό]
2. Ρυθμιστικό διάλυμα pH 10 (που περιέχει χλωριούχο αμμώνιο και αμμωνία και βρίσκεται στον ΑΠΑΓΩΓΟ) (παρατ. 2).
3. Διάλυμα μέλανος εριοχρώματος T (0,5 % σε αλκοόλη) (παρατ. 3).
4. Ανθρακικό ασβέστιο, πρωτογενής πρότυπη ουσία.
5. Πρότυπο διάλυμα χλωριούχου ασβεστίου 0,01000 M.
6. Πρότυπο διάλυμα EDTA 0,01000 M.

ΕΚΤΕΛΕΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

A. Παραλαβή και παρασκευή αγνώστου διαλύματος

Σε **ογκομετρική φιάλη των 250 mL** (που κάθε φοιτητής αφήνει καθαρή και απιοντισμένη με τον αριθμό θέσης του γραμμένο ευκρινώς πάνω σ' αυτή) έχει τοποθετηθεί από το παρασκευαστήριο κάποια ποσότητα αγνώστου υδατικού διαλύματος για τον προσδιορισμό των ιόντων Ca^{2+} . Το δείγμα **αραιώνεται με απιοντισμένο νερό μέχρι τη χαραγή προσεκτικά και αναμιγνύεται πολύ καλά.**

B. Παρασκευή προτύπου διαλύματος χλωριούχου ασβεστίου (CaCl_2) 0,01000 M

Ζυγίζονται με ακρίβεια, **εκ διαφοράς**, από φιαλίδιο ζύγισης και μεταφέρονται σε ποτήρι ζέσης των 400 mL **0,249-0,251 g** ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3), που έχει ήδη ξηρανθεί στους 105 °C επί μια ώρα και προστίθενται **κατά σταγόνες 3 mL διαλύματος HCl 2 M**. Μετά την **πλήρη** διαλυτοποίησή του, προστίθενται **περίπου 50 mL** απιοντισμένου νερού. Στη συνέχεια, το διάλυμα **μεταφέρεται ποσοτικά** (με πολλές εκπλύσεις του ποτηριού με απιοντισμένο νερό) σε **ογκομετρική φιάλη των 250 mL**, αραιώνεται **ακριβώς** προσεκτικά με απιοντισμένο νερό **μέχρι τη χαραγή** και ακολουθεί **πολύ καλή ανάμιξη**.

ΠΡΟΣΟΧΗ!!!

Να σημειώσετε ποια ογκομετρική των 250 mL περιέχει το πρότυπο και ποια το άγνωστο!

Γ. Παρασκευή και τιτλοδότηση προτύπου διαλύματος EDTA 0,01000 M

Λαμβάνονται από κάθε φοιτητή με ογκομετρικό κύλινδρο **50 mL** διαλύματος **EDTA 0,100 M**, μεταφέρονται σε ογκομετρική φιάλη των **500 mL**, αραιώνονται με απιοντισμένο νερό **περίπου** μέχρι τη χαραγή και ακολουθεί **πολύ καλή ανάμιξη (παρατ. 4)**. Το διάλυμα αυτό του αραιωμένου **EDTA** μεταφέρεται σε καθαρή

πλαστική φιάλη (για να μην συμπλέκεται το **EDTA** με μέταλλα M^{n+} που υπάρχουν στο γυαλί).

Για την **τιτλοδότηση**, φέρονται με σιφώνιο **25,00 mL** προτύπου διαλύματος **CaCl₂** σε κωνική φιάλη των 250 mL, προστίθενται **25 mL** απιοντισμένου νερού, **3-4 mL** ρυθμιστικού διαλύματος, **4 σταγόνες δείκτη EBT (Προσοχή!**, να είναι η ποσότητα ίδια σε όλες τις ογκομετρήσεις) και το διάλυμα ογκομετρείται **ταχέως (παρατ. 5)** με το διάλυμα EDTA (στην προχοϊδα) μέχρις αλλαγής του χρώματος του διαλύματος της κωνικής φιάλης από **οινέρυθρο σε καθαρό κυανό (παρατ. 6-7)**. Με τον ίδιο τρόπο **ογκομετρώνται ακόμη δυο δείγματα, διαδοχικά**, από το πρότυπο διάλυμα CaCl₂.

ΠΡΟΣΟΧΗ! Το ρυθμιστικό διάλυμα (και στη συνέχεια ο δείκτης) προστίθενται **ακριβώς πριν** από τη διεξαγωγή της ογκομέτρησης **και όχι νωρίτερα** γιατί η αμμωνία που είναι πολύ πτητική εξατμίζεται, αλλοιώνεται το pH και το αποτέλεσμα είναι λανθασμένο και ασαφές τελικό σημείο. Στη συνέχεια, **υπολογίζεται ο τίτλος** του διαλύματος του EDTA T_2 για τον μετέπειτα **προσδιορισμό των ιόντων ασβεστίου** στο άγνωστο διάλυμα ή ο τίτλος T_1 για τον **υπολογισμό της σκληρότητας** του νερού της βρύσης σε **γαλλικούς βαθμούς**, που περιγράφεται παρακάτω (και τα σχετικά στατιστικά μεγέθη).

Υπολογισμός του τίτλου (T_1 και T_2) του διαλύματος EDTA

$$T_1 = \frac{mg_{CaCO_3}}{1 \text{ mL EDTA}} = \frac{mg_{CaCO_3} \times \frac{25,00}{250,0}}{V \text{ (mL)}_{EDTA}}$$

Εάν θέλουμε τον τίτλο του **EDTA** για να προσδιορίσουμε στη συνέχεια τη **συγκέντρωση Ca^{2+}** στο άγνωστο διάλυμα, θα χρησιμοποιήσουμε την παρακάτω έκφρασή του ως T_2 :

$$T_2 = \frac{mg_{Ca}}{1 \text{ mL EDTA}} \Rightarrow T_2 = 0,4 T_1$$

όπου, **ο συντελεστής 0,4** δηλώνει τη σχέση μάζας μεταξύ **Ca²⁺** και **CaCO₃** (το Ατομικό βάρος ασβεστίου = 40 είναι δηλαδή το 0,4 του μοριακού βάρους του **CaCO₃** = 100).

Δ. Ογκομέτρηση Αγνώστου Διαλύματος (Προσδιορισμός Ca^{2+})

Το άγνωστο διάλυμα, που έχει ληφθεί από το παρασκευαστήριο (σε καθαρή ογκομετρική φιάλη των 250 mL με τον Αριθμό Θέσης σας, που έχετε αφήσει από προηγούμενη μέρα), αραιώνεται **με προσοχή ακριβώς μέχρι τη χαραγή** με απιοντισμένο νερό και ανακινείται καλά κατά τα γνωστά. Ακολούθως, ογκομετρείται εις **τριπλούν**. Συγκεκριμένα, σε κάθε κωνική φιάλη, φέρονται με σιφώνιο (που υπενθυμίζεται ότι η τελευταία του έκπλυση έχει γίνει με το διάλυμα που θα μετρηθεί στη συνέχεια) **50,00 mL** αυτού του αγνώστου διαλύματος, **3-4 mL**

ρυθμιστικού διαλύματος, **4 σταγόνες δείκτη EBT** και η κάθε ογκομέτρηση γίνεται με τον τρόπο που περιγράφηκε παραπάνω για την τιτλοδότηση του διαλύματος του **EDTA**. Τέλος, υπολογίζεται η **συγκέντρωση του Ca^{2+} στο άγνωστο διάλυμα** ως εξής:

$$\frac{mg_{Ca^{2+}}}{100 mL} = T_2 \times V \times 2$$

Ο συντελεστής 2 χρησιμοποιείται διότι για κάθε ογκομέτρηση ελήφθησαν 50 mL αγνώστου και το αποτέλεσμα εκφράζεται ανά 100 mL αγνώστου διαλύματος, δηλ. για το διπλάσιο όγκο.

Η συγκέντρωση του Ca^{2+} στο άγνωστο διάλυμα υπολογίζεται είτε εις τριπλούν (κατά τα γνωστά) και εξάγεται ο μέσος όρος των τιμών και τα αντίστοιχα στατιστικά είτε ως μια τιμή, όπου στον παραπάνω τύπο εισάγεται η μέση τιμή των όγκων του **EDTA**, που χρησιμοποιήθηκαν στις τρεις ογκομετρήσεις του αγνώστου διαλύματος.

E. Προσδιορισμός Σκληρότητας του νερού της βρύσης

Η ογκομέτρηση εκτελείται εις τριπλούν, με τον ίδιο ακριβώς τρόπο που περιγράφεται και στο παραπάνω άγνωστο διάλυμα, μόνο που τα **50,00 mL** δείγματος είναι από το νερό της βρύσης του εργαστηρίου. Η **σκληρότητα** υπολογίζεται σε **γαλλικούς βαθμούς**, σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο:

$$F^\circ = T_1 \times V \times 2$$

όπου, θα χρησιμοποιηθούν είτε οι μεμονωμένοι όγκοι **V** της κάθε ογκομέτρησης, είτε η τιμή του μέσου όγκου αυτών \bar{V} , όπως αναφέρθηκε και στην περίπτωση του παραπάνω αγνώστου. Η χρήση του συντελεστή 2 εξηγείται όπως στο προηγούμενο άγνωστο.

Υπενθύμιση

Όπως έχει αναφερθεί ήδη στη εισαγωγή της άσκησης, υπάρχουν διάφοροι τρόποι έκφρασης της σκληρότητας του νερού. Οι πιο συνηθισμένοι είναι οι ακόλουθοι:

Γαλλικοί βαθμοί (F°): 1 mg $CaCO_3$ / 100 mL H_2O

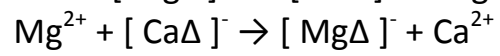
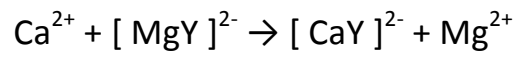
Γερμανικοί βαθμοί (D°): 1 mg CaO / 100 mL H_2O

Αμερικάνικοι βαθμοί: mg $CaCO_3$ / 1000 mL H_2O (**ppt $CaCO_3$**)

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

1. Η ογκομέτρηση γίνεται σε **pH 10** διότι: α) σε αυτό το **pH** το EDTA βρίσκεται στη μορφή HY^{3-} , ο δείκτης στη μορφή $\text{H}\Delta^{2-}$ (**μπλε**) και τα σύμπλοκα $[\text{CaY}]^{2-}$, $[\text{MgY}]^{2-}$, $[\text{Mg}\Delta]^-$ είναι αρκετά σταθερά σε αυτό το pH (όσο μεγαλύτερο είναι το pH, τόσο μεγαλύτερες είναι και οι συμβατικές σταθερές σχηματισμού τους), β) σε διαλύματα περισσότερο αλκαλικά (**pH>10**) το μαγνήσιο καθιζάνει ως υδροξείδιο $\text{Mg}(\text{OH})_2$ και ο δείκτης υπάρχει και υπό τη μορφή Δ^{3-} , που έχει χρώμα πορτοκαλί, οπότε δεν παρατηρείται σαφής αλλαγή του χρώματος στο τελικό σημείο και γ) σε διαλύματα που έχουν **pH<10** δεν παρατηρείται και πάλι σαφής αλλαγή του χρώματος στο τελικό σημείο, διότι ο δείκτης υπάρχει και με τη μορφή $\text{H}_2\Delta^-$, που έχει χρώμα κόκκινο (το ποσοστό του δείκτη υπό τη μορφή $\text{H}_2\Delta^-$ αυξάνει ελαττωμένου του pH).
2. Το **ρυθμιστικό διάλυμα και το διάλυμα EDTA φυλάσσονται σε φιάλες από πολυαιθυλένιο και όχι από γυαλί** για να αποφευχθεί μόλυνή τους από παρεμποδίζοντα ιόντα, που προέρχονται από το γυαλί.
3. Το **διάλυμα του δείκτη πρέπει να είναι πρόσφατο** (όχι παλαιότερο από 6 εβδομάδων) διότι είναι ασταθές λόγω οξειδωσης από το οξυγόνο της ατμόσφαιρας.
4. Το **διάλυμα του EDTA πρέπει να είναι διαυγές**. Αν είναι θολό, πρέπει να διηθείται πριν από την τιτλοδότησή του διότι διαφορετικά η συγκέντρωση του θα μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της άσκησης **καθώς θα συντελείται αργά η διαλυτοποίησή του** και δεν θα λαμβάνονται αξιόπιστα αποτελέσματα.
5. Τα διαλύματα πρέπει να **ογκομετρούνται ταχέως και με ήπια και όχι έντονη ανακίνηση** διότι η **αμμωνία** που περιέχεται στο ρυθμιστικό διάλυμα είναι **πολύ πτητική και εξατμίζεται**. Το αποτέλεσμα είναι η αλλοίωση του pH, που οδηγεί σε ασαφές τελικό σημείο.
6. **Καθαρό κυανό** θεωρείται αυτό που δεν περιέχει κανένα ίχνος κόκκινου. Από την άλλη μεριά, πρέπει να επιτυγχάνεται το **πρώτο** καθαρό κυανό χρώμα και να μην ξεπερνιέται το ισοδύναμο σημείο διότι το διάλυμα μετά γίνεται όλο και περισσότερο γαλάζιο. Εδώ πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι η αλλαγή είναι συνήθως ακαριαία (ασαφής και αργή μετάβαση από το κόκκινο στο κυανό δηλώνει λανθασμένο pH στο ογκομετρούμενο διάλυμα και δεν είναι αξιόπιστη) και συνήθως παρατηρείται ελάχιστα δευτερόλεπτα μετά την προσθήκη της σταγόνας του τιτλοδότη. Γι' αυτό **κοντά στο τελικό σημείο**, προχωράμε σταγόνα-σταγόνα με ήπια ανάδευση και αναμονή 4-5 δευτερολέπτων, όχι όμως με μεγαλύτερη καθυστέρηση διότι εξατμίζεται η αμμωνία). Επίσης, για ευκολότερη παρακολούθηση της αλλαγής του χρώματος στο τελικό σημείο, καλό είναι να τοποθετείται λευκό χαρτί κάτω από την κωνική φιάλη.
7. Κατά την τιτλοδότηση του διαλύματος EDTA με πρότυπο διάλυμα χλωριούχου ασβεστίου, όταν προστεθεί ο δείκτης EBT στο διάλυμα των ιόντων Ca^{2+} , σχηματίζεται το σύμπλοκο **$[\text{Ca}\Delta]$** (οινέρυθρο), το οποίο όμως είναι **ασταθές** και στη συνέχεια

κατά τη διάρκεια της ογκομέτρησης **μετατρέπεται στο σταθερότερο σύμπλοκο $[Mg\Delta]$** , σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Αθροίζοντας τις παραπάνω αντιδράσεις, προκύπτει η ακόλουθη:

