

Prof. dr. L. VAN POUCKE
Prof. dr. J. MULLENS
Prof. dr. W. GUEDENS
Lic. M. REYNDERS

*Wist je dat het
aardoppervlak
voor driekwart
bedekt is met
water?*





Practicum: Chemische aspecten van waterzuivering

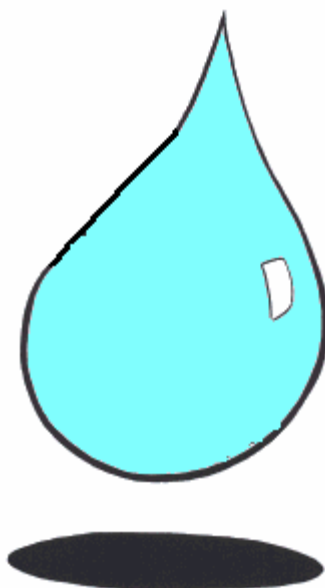
Inhoudstafel

CHEMISCHE CONTROLE VAN ZUIVERING:

Bepaling van totale hardheid van water door titratie met EDTA	p. 2
Bepaling van chemische zuurstofbehoefte (COD)	p. 4
Kwalitatieve/Semi-kwantitatieve bepalingen van ionen in water Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NH_4^+ , NO_3^- met aqua-testen MERCK	p. 8
Bepaling van het chloride gehalte van water door neerslagtitratie met AgNO_3	p. 9

Literatuur

- Laboratoriumproeven rond het thema water: VCV-tijdingen (6-32) door lic. Sc. E. Massenhove
- "Hoe deugdelijk drinkwater wordt bereid": Chemisch Magazine 1980 (653-656)
door A. Graveland
- "De bereiding van drinkwater uit oppervlaktewater": Chemisch Magazine 1980 (823-825)id.
- "Hergebruik van afvalwater": Chemisch Magazine 1981 (673-675, 685) door F.J.J. Brinkman
- Practicum Algemene Scheikunde III





1. BEPALING VAN TOTALE HARDHEID VAN WATER

(Titratie met EDTA i.a.v. calmagiet)

(Titratie van de som calcium en magnesium)

De voornaamste verontreiniging aan opgeloste anorganische stoffen in zoet water wordt veroorzaakt door Ca^{2+} en Mg^{2+} zouten: zij bepalen de hardheid van water.

Deze Ca^{2+} -ionen zijn oorzaak van het afzetten van ketelsteen [CaCO_3 , CaSO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$] in leidingen en warmwaterketels: daarenboven vormen ze onoplosbare verbindingen met zepen en zeepoeders, zodat het zeepverbruik toeneemt. Voor huishoudelijk gebruik is het dus wenselijk dat water niet te hard is (< 20 °fH), doch om gezondheidsredenen mag het drinkwater ook niet te zacht zijn (> 9 °fH).

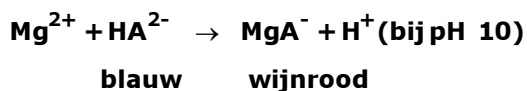
De hardheid van water kan bepaald worden door complexometrische titratie met EDTA (ethyleendiaminetetraacetaat).

Het dinatriumzout van EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) reageert met Ca^{2+} en Mg^{2+} ionen ter vorming van een complex:



Om het equivalentiepunt zichtbaar te maken, wordt de complexvormende indicator calmagiet toegevoegd.

In een overmaat Ca^{2+} - Mg^{2+} is een complex tussen Ca^{2+} - Mg^{2+} en calmagiet aanwezig (wijnrood). Rond het equivalentiepunt reageren ook deze gecomplexeerde Ca^{2+} - Mg^{2+} -ionen met het EDTA en komt de indicator in zijn vrije vorm voor (blauw).



Bij de kleuromslag van wijnrood naar blauw is dus alle Ca^{2+} - Mg^{2+} met EDTA weggereageerd en is de titratie voleindigd.

Reagentia (per titratie)

- Buffer-oplossing pH 10: $\left. \begin{array}{l} 54 \text{ g } \text{NH}_4\text{Cl} \\ 350 \text{ mL } 14 \text{ mol/L } \text{NH}_3 \end{array} \right\}$ aanlengen tot 1 L : 10 mL
- Calmagiet-indicator 0,1 %: $\left. \begin{array}{l} 0,1 \text{ g } \text{Na}^+ \text{ - zout} \\ \text{enkele druppels buffer pH 10} \end{array} \right\}$ aanlengen tot 100 mL : 1 mL
- (druppelflesje)
- Dinatriumzout van EDTA 0,01 mol/L: 3,72 g/L $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: mL
- (complexon III, Titriplex III)

Materiaal

- Erlenmeyer : 300 mL
- Pipet : 50 mL
- Maatcilinder : 100 mL
- Buret en statief

**Werkwijze**

- Pipetteer 50 mL water in een erlenmeyer;
- voeg 75 mL gedeïoniseerd water toe evenals 10 mL bufferoplossing (pH 10) en 8 tot 10 druppels calmagiet 0,1 %;
- titreer met 0,01 mol/L EDTA tot kleuromslag van wijnrood naar zuiver blauw, er mag geen rode schijn meer waar te nemen zijn;
- bereken de hardheid in mol/L ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$), °fH en °dH.

Berekeningen

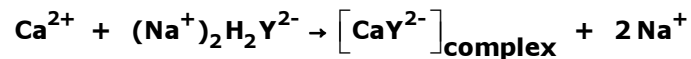
De hardheid wordt uitgedrukt in mol/L, mg/L CaCO_3 (°fH) en mg/L CaO (°dH).

De omzettingfactoren zijn de volgende:

$$1 \text{ °fH} = 10 \text{ mg/L CaCO}_3$$

$$1 \text{ °fH} \hat{=} 0,56 \text{ °dH}$$

Uit de reactie:



Volgt: 1 mol EDTA komt overeen met 1 mol Ca^{2+} .

Bij de titratie hebben we op het equivalentiepunt V mL 0,01 mol/L EDTA-oplossing gebruikt.

1 mL EDTA-oplossing bevat $0,001 \times 0,01 = 10^{-5}$ mol EDTA

V mL EDTA-oplossing bevat $V \times 0,001 \times 0,01 = V \times 10^{-5}$ mol EDTA

Op het equivalentiepunt worden er dus evenveel Ca^{2+} - Mg^{2+} -ionen getitreerd.

In 50 mL water zit dus $V_{\text{EDTA}} \times 10^{-5}$ mol Ca^{2+} - Mg^{2+}

In 1000 mL water zit dus $\frac{V_{\text{EDTA}} \times 10^{-5} \times 1000}{50}$ mol Ca^{2+} - Mg^{2+}

De hardheid wordt dus gegeven door:

$\text{Hardheid} = \left(\frac{V}{5000} \right) \text{ mol/L} \quad V \text{ in mL}$

Omerekend naar °fH en °dH wordt dit:

$$\text{Hardheid in °fH} = \frac{V/5000}{10^{-4}} = 2 V$$

$\begin{aligned} \text{Hardheid} &= (2 \times V) \text{ °fH} \\ \text{Hardheid} &= (1,12 \times V) \\ &\text{°dH} \end{aligned}$
--



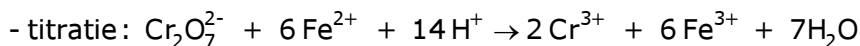
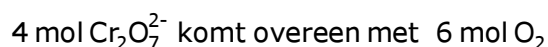
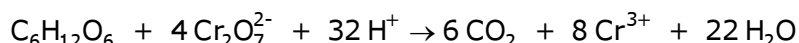
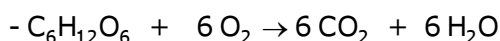
2. BEPALING VAN CHEMISCHE ZUURSTOFBEHOEFTE (C.O.D.)

In milieuchemie wordt de COD test algemeen gebruikt als indirecte meting van organische componenten in water. COD is een belangrijke aanwijzing voor de graad van verontreiniging van oppervlakte water (beken, rivieren, meren, ...).

^[2,3,4]In een aquatisch systeem moet een zekere hoeveelheid opgeloste zuurstof aanwezig zijn om biologische systemen in stand te houden. COD geeft de massa zuurstof per liter oplossing aan - uitgedrukt in mg/L - die nodig is om het organische en oxideerbaar anorganische materiaal te oxideren. Een aanvaardbare waarde voor COD ligt tussen 10 en 20 mg/L.

De oxidatie wordt uitgevoerd met kaliumdichromaat; de overmaat reagens wordt getitreerd met Fe^{2+} -ionen. Hieruit wordt de hoeveelheid verbruikt kaliumdichromaat en de hiermee overeenkomende hoeveelheid dizuurstof berekend.

Het verband tussen de hoeveelheid $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en O_2 kan gehaald worden uit volgende oxidatiereeks van vb. glucose:



Uit de reacties volgt dat:

- 24 mol Fe^{2+} komt overeen met 4 mol $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, en dus met 6 mol O_2
- 4 mol Fe^{2+} komt dus overeen met 1 mol O_2 , d.i. 32 g O_2

Om rekening te houden met eventueel oxideerbaar materiaal in het water, gebruikt voor de reagentia, wordt een blanco titratie uitgevoerd met dit water.

Het verschil geeft het verbruikte $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Reagentia (per C.O.D. bepaling)

- 25 mL 0,04 mol/L $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -oplossing (11,77 g/L = 0,04 mol/L)
- 0,15 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Mohr's zout) (59 g/L = 0,15 M)
- 55 mL $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{gec}}$.
- 0,5 g Ag_2SO_4
- 10 mL 1 m/V% AgNO_3 -oplossing
- 5 à 6 druppels Ferroïne-indicator



Materiaal

- Filtreerhouder + filtreerpapier 0,45 μm
- Een rondbodemkolf 250 mL + een liebigkoeler
- 3 à 4 kooksteentjes/glasparels
- Een erlenmeyer 500 mL
- Twee maatglazen 100 mL, 250 mL
- Een statief + buret
- Drie pipetten 50 mL; 25 mL; 2 mL

Veiligheidsvoorschriften

In een zuurkast werken; handschoenen en een veiligheidsbril dragen

	R-zinnen ^[1]	S-zinnen ^[1]	Gevaarsymbool ^[1]
0,04 mol/L $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	49-46-36/37/38-43-50/53	53-45-60-61	T ⁺ , N
H_2SO_4 gec.	35	26-30-45	C
AgNO_3 1 m/V%	52/34	61	C
Ag_2SO_4 (*)	41	22-26-39	X _i

(*) niet vermeld in ref [1] wel in ref [2]

Referenties

1. Chemicaliën op school, VVKSO, januari 2003
2. W. Guedens, J. Mullens, L. Van Poucke, Thermodynamica en evenwichten in aquatische systemen - hoofdstuk 2, cursustekst, 1^{ste} bachelorjaar in de biologie 2006-2007, UHasselt
3. W. Guedens, J. Mullens, L. Van Poucke, Thermodynamica en evenwichten in aquatische systemen, practicumtekst, 1^{ste} bachelorjaar in de biologie 2006-2007, UHasselt.
4. S.E. Manahan, Environmental Chemistry, hoofdstuk3 en 4, 8 ste editie, CRC Press, 2005.



Werkwijze

Afzonderlijk uit te voeren met het staal en met gedestilleerd water (blanco)

1. Filtreer het natuurlijk water over een filter van 0,45 μm .
2. Pipetteer in een rondbodempol van 250 mL 50 mL te onderzoeken water en 25 mL 0,04 mol/L $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -oplossing;
3. voeg voorzichtig met een maatglas 55 mL $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{gec}}$. toe;
4. voeg ongeveer 0,5 g Ag_2SO_4 en 10 mL AgNO_3 1 m/V% toe, meng goed;
5. voeg 3 à 4 glaspereels toe en refluxeer met een opstaande koeler gedurende 1,5 uur;
6. giet, na afkoelen, alles over in een erlenmeyer en leng aan tot ongeveer 350 mL met gedemineraliseerd water;
7. voeg 5 à 6 dr. ferroïne indicator toe;
8. titreer met Mohr's zout, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, tot kleuromslag van oranje via groen naar bruin-rood.

Berekeningen

We beschikken over twee titratieresultaten:

- V_{bl} : toegevoegd volume Mohr's zout oplossing voor blanco
- V_{st} : toegevoegd volume Mohr's zout voor staal

Het volume Mohr's zout dat overeenkomt met het verbruikte $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ is $V_{\text{bl}} - V_{\text{st}}$.

- Volume staal = 50 mL of volume blanco = 50 mL
- Volume toegevoegd $\text{Fe}^{2+} = V_{\text{bl}} - V_{\text{st}}$
- Molariteit Fe^{2+} (Mohr's zout) = 0,1500 M
- Aantal mol $\text{Fe}^{2+} = \frac{(V_{\text{bl}} - V_{\text{st}})M_{\text{Fe}^{2+}}}{1000}$ (V in ml)
- 4 mol Fe^{2+} komt overeen met 32 g O_2
- $\frac{(V_{\text{bl}} - V_{\text{st}})M_{\text{Fe}^{2+}}}{1000}$ mol Fe^{2+} komen overeen met $\frac{32(V_{\text{bl}} - V_{\text{st}}) \cdot M_{\text{Fe}^{2+}}}{4 \times 1000}$ g O_2
- 50 mL staal verbruiken $\frac{8(V_{\text{bl}} - V_{\text{st}}) \cdot M_{\text{Fe}^{2+}}}{1000}$ g O_2
- 1000 mL staal verbruiken $\frac{8 \times 1000}{50 \times 1000} \cdot (V_{\text{bl}} - V_{\text{st}}) \cdot M_{\text{Fe}^{2+}}$ g O_2
- COD = 0,16 $(V_{\text{bl}} - V_{\text{st}}) M_{\text{Fe}^{2+}}$ g/L O_2 of

$$\boxed{160(V_{\text{bl}} - V_{\text{st}}) M_{\text{Fe}^{2+}} \text{ mg/L O}_2}$$

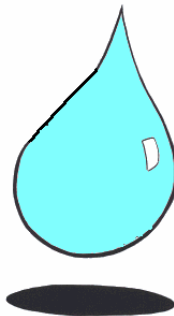


- We hebben 2 titratieresultaten:
 - o V_{bl} : toegevoegd Mohr's zout voor blanco
 - o V_{st} : toegevoegd Mohr's zout voor staal
- Volume Mohr's zout dat overeenkomt met het verbruikte $Cr_2O_7^{2-}$: $V_{bl} - V_{st}$.
- 24 mol Fe^{2+} komt overeen met 4 mol $Cr_2O_7^{2-}$, en dus met 6 mol O_2
4 mol Fe^{2+} komt dus overeen met 1 mol O_2 , d.i. 32 g O_2

Experimentele gegevens

- o Hoeveelheid staal: 50 mL
- o Hoeveelheid Fe^{2+} ($V_{bl} - V_{st}$)
- o $c(Fe^{2+})$: $M_{Fe^{2+}}$ ($\pm 0,15$ mol/L: juiste waarde noteren)
- o Aantal mol Fe^{2+} : $\frac{(V_{bl} - V_{st})M_{Fe^{2+}}}{1000}$ (V in ml)
- o 4 mol Fe^{2+} komt overeen met 32 g O_2
- o $\frac{(V_{bl} - V_{st})M_{Fe^{2+}}}{1000}$ mol Fe^{2+} komen overeen met $\frac{32(V_{bl} - V_{st}) \cdot M_{Fe^{2+}}}{4 \times 1000}$ g O_2
- o 50 mL staal verbruiken $\frac{8(V_{bl} - V_{st}) \cdot M_{Fe^{2+}}}{1000}$ g O_2
- o 1000 mL staal verbruiken $\frac{8 \times 1000}{50 \times 1000} \cdot (V_{bl} - V_{st}) \cdot M_{Fe^{2+}}$ g O_2
- o C.O.D.: $0,16(V_{bl} - V_{st})M_{Fe^{2+}}$ g/L O_2 of

$$\boxed{160(V_{bl} - V_{st})M_{Fe^{2+}} \text{ mg/L } O_2}$$





3. KWALITATIEVE/SEMI-KWANTITATIEVE BEPALINGEN VAN IONEN IN WATER

Vaak is het nodig om snel informatie te hebben over de aan- of afwezigheid van bepaalde stoffen en over de grootteorde van hun concentratie.

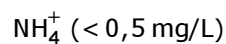
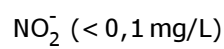
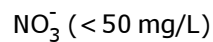
Hiertoe kan met goed gevolg gebruik gemaakt worden van commercieel verkrijgbare teststrips of titratie-sets.

Deze strips laten o.a. toe om vlug na te gaan of drinkwater al dan niet besmet is door dierlijke afvalproducten.

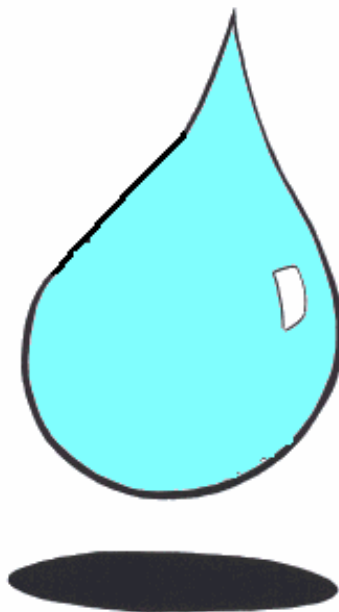
Terwijl het bacteriologisch onderzoek meestal 1 à 2 dagen duurt, laat de analyse van sommige ionen toe om na te gaan of er vervuiling is opgetreden.

Zo kan men onderzoeken:

- o chloride-ionen (2.3.1.): aanwijzingen voor besmette urine (< 25 mg/l)
- o organisch materiaal: (zie C.O.D.)
- o afbraakproducten van eiwitten:



- o Een andere toepassing is het snel bepalen van de hardheid.





4. BEPALING VAN HET CHLORIDE-GEHALTE VAN WATER (neerslagtitratie met zilvernitraat)

Chloride-ionen zijn aanwezig in alle natuurlijke waters in concentraties die afhangen van geologische en geografische omstandigheden. Gemiddeld bevat grondwater tussen 10 en 30 mg/L Cl^- . Een hoge Cl^- -concentratie kan het gevolg zijn van besmetting met uitwerpselen.

Chloride-ionen kunnen gedoseerd worden door een neerslagtitratie met zilvernitraat. Door toevoeging van Ag^+ -ionen aan een oplossing van Cl^- -ionen ontstaat een wit neerslag van AgCl . Deze neerslagvorming wordt beheerst door het oplosbaarheidsproduct van AgCl :

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 10^{-10}$$

Vóór het equivalentiepunt (overmaat Cl^-) reageert het toegevoegde Ag^+ praktisch kwantitatief weg, zodat de $[\text{Ag}^+]$ zeer laag is.

Voorbij het equivalentiepunt (overmaat Ag^+) is de grootste hoeveelheid Cl^- weggereageerd en stijgt de $[\text{Ag}^+]$ naarmate verder Ag^+ toegevoegd wordt.

Rond het equivalentiepunt stijgt de $[\text{Ag}^+]$ plots sterk: op het equivalentiepunt wordt $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 10^{-5}$ mol/L.

Het equivalentiepunt wordt aangeduid door het omslaan van de neerslagindicator, in dit geval CrO_4^{2-} -ionen.

CrO_4^{2-} -ionen, zelf licht-geel gekleurd, vormen in aanwezigheid van Ag^+ -ionen een bruin-rode neerslag van Ag_2CrO_4 .

Deze neerslagvorming wordt beheerst door het oplosbaarheidsproduct van Ag_2CrO_4 :

$$K_s = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-12}$$

De concentratie van de neerslagindicator moet zodanig gekozen zijn, dat de vorming van de rode neerslag optreedt bij het equivalentiepunt. Ideaal zou de kleur waarneembaar moeten zijn als

$[\text{Ag}^+] = 10^{-5}$ mol/L, zodat een $[\text{CrO}_4^{2-}]$ vereist is van

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{2 \cdot 10^{-12}}{(10^{-5})^2} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

In het volgende experiment is de CrO_4^{2-} -concentratie $\pm 10^{-3}$ mol/L.

De rode neerslag zal dus ontstaan bij

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-12}}{10^{-3}}} = 4,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

d.i. juist na het equivalentiepunt.



Reagentia (per titratie)

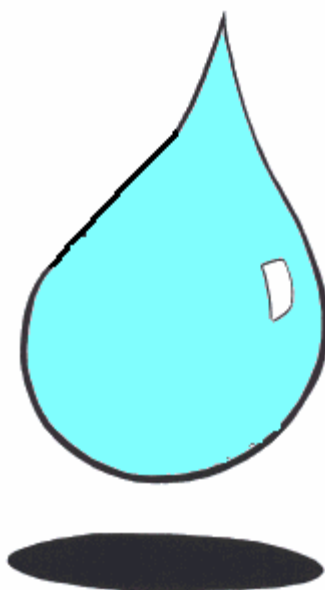
- AgNO_3 -oplossing 0,01 M: 1,7 g aanlengen tot 1 L met water: 50 mL
- K_2CrO_4 -oplossing 5 %: 5 g aanlengen tot 100 mL water: 1 mL

Materiaal

- Erlenmeyer : 300 mL
- Pipetten : 25 mL – 1 mL
- Maatcilinder : 100 mL
- Buret en statief

Werkwijze

- Pipetteer 50 mL van het te onderzoeken water in een erlenmeyer, en voeg 1 mL indicator K_2CrO_4 5 % toe;
- titreer langzaam en onder regelmatig schudden met 0,01 mol/L AgNO_3 oplossing tot een eerste, blijvende bruinkleuring van de oplossing;
- schud rond het equivalentiepunt krachtig na toevoegen van elke druppel: op het eindpunt moet de rode kleur 1 tot 2 minuten blijven bestaan;
- bereken het chloride-gehalte van het waterstaal.





Berekeningen

Het chloride-gehalte wordt uitgedrukt in mol/L of in mg/L.

Uit de neerslagreactie:



volgt dat op het equivalentiepunt het aantal mol toegevoegde Ag^+ -ionen gelijk is aan het aantal mol Cl^- -ionen, aanwezig in het staal V_{Cl^-} .

$$n_{\text{Cl}^-} = n_{\text{Ag}^+}$$

$$c_{\text{Cl}^-} \cdot V_{\text{Cl}^-} = c_{\text{Ag}^+} \cdot V_{\text{Ag}^+}$$

Hieruit volgt

$$c_{\text{Cl}^-} = \frac{c_{\text{Ag}^+} \cdot V_{\text{Ag}^+}}{V_{\text{Cl}^-}} = \frac{0,01 \cdot V_{\text{Ag}^+}}{0,050} = \frac{0,01 \cdot V_{\text{Ag}^+} (\text{mL})}{50}$$

of

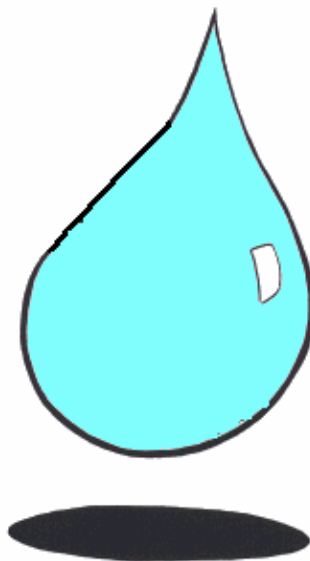
$$\text{chloride-gehalte (mol/L)} = 2 \cdot 10^{-4} \cdot V_{\text{Ag}^+} (\text{mL}) \text{ staal van } 50 \text{ mL}$$

1 mol Cl^- -ionen hebben een massa van 35,5 g of 35500 mg

$$\text{chloride - gehalte (mg/L)} = 7,1 \cdot V_{\text{Ag}^+} (\text{mL}) \text{ staal van } 50 \text{ mL}$$

Nota:

Bij zeer lage Cl^- -concentraties moet ofwel het waterstaal groter genomen worden (vb. 100 mL), of moet de concentratie van het AgNO_3 verlaagd worden (vb. 10^{-3} mol/L)





Verslag PRACTICUM: ANALYSE VAN WATER

Bepaling van totale hardheid van water door titratie met EDTA

Titratie hardheid	V_{EDTA}
	 gem.: gem.:
	<i>concentratie</i>
	$^\circ dH$		

COD

$V_{st} =$

$V_{bl} =$

$V_{bl} - V_{st} =$

$M_{Fe^{2+}} =$

$n (Fe^{2+}) =$

$m (O_2) =$ voor 50 mL staal

$m (O_2) =$ voor 1000 mL staal

COD =

**Chloride-dosage**

Staal water : mL

Volume Ag⁺ : mL
..... mL gem. mL
..... mL

Chloride-gehalte: mL
..... mg/L
..... mg/L (semi-kwantitatief)

