

Durezza dell' acqua

La durezza dell'acqua è la somma delle concentrazioni di tutti i cationi multivalenti presenti in soluzione.

Poiché gli ioni Ca^{2+} e Mg^{2+} sono di gran lunga tra tutti i più abbondanti, con il termine durezza si indica in senso restrittivo solo la loro concentrazione.

La durezza può essere misurata con una titolazione complessometrica.

Responsabili della durezza dell'acqua sono soprattutto i bicarbonati (HCO_3^-), i cloruri (Cl^-), ed i solfati (SO_4^{2-}) di Ca^{2+} e Mg^{2+} .

La durezza si può distinguere in:

- a) **Durezza (totale)** = somma delle concentrazioni di ione Ca^{2+} e Mg^{2+} presenti.
- b) **Durezza calcica** = concentrazione del solo Ca^{2+} .
- c) **Durezza magnesiacca** = concentrazione del solo Mg^{2+} .
- d) **Durezza alcalina o carbonatica** = concentrazione dei carbonati, bicarbonati e idrossidi.
- e) **Durezza non alcalina** = durezza totale - durezza alcalina.
- g) **Durezza temporanea** = concentrazione dello ione idrogenocarbonato (bicarbonato con la vecchia nomenclatura) presente che può essere quasi totalmente eliminato con l'ebollizione; infatti per riscaldamento il $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ si decompone nel seguente modo:



Solo una minima quantità del CaCO_3 che si forma va in soluzione perché è poco solubile (K_{ps} del $\text{CaCO}_3 = 4.9 \cdot 10^{-9}$) mentre il resto precipita e può essere allontanato dalla soluzione per filtrazione.

g) **Durezza permanente** = durezza che persiste anche dopo l'ebollizione dell'acqua ed è rappresentata dai cloruri e dai solfati di Ca e Mg più le tracce di CaCO_3 .

Si determina prima la durezza totale di un campione d'acqua, successivamente si fa bollire un'aliquota di acqua e se ne determina la durezza permanente.

La durezza temporanea si ricava come durezza totale - durezza permanente.

La durezza in generale si esprime in mmoli / litro o più comunemente in mg / litro di $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ come se fossero tutti CaCO_3 : questo perché l'EDTA a pH 10 chela entrambi gli ioni Ca^{2+} e Mg^{2+} senza permettere di fare una distinzione tra di essi.

Poiché solitamente il contenuto di sali disciolti in acqua è relativamente basso e dunque la soluzione è poco concentrata, la sua densità è approssimabile a 1 Kg / l: in tal caso parlare di mg di $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ / l di soluzione equivale a mg di $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ / Kg di soluzione. Tale unità di misura equivale a ppm.

Nel passato si usavano anche:

Gradi Tedeschi: 1 grado tedesco = 10 mg/l di CaO presenti

Gradi Francesi (°F): 1 grado francese = 10 mg/l di CaCO₃ presenti
(entrambi oggi in progressivo disuso).

Esempio

Determinare la durezza totale di un'acqua in mg / l di CaCO₃ (= ppm) ed in gradi francesi, se 10 ml di essa sono titolati da 12 ml di una soluzione di EDTA 0.01 M.

In 10 ml sono presenti dunque $0.01 \times 12 = 0.12$ mequivalenti di Ca²⁺ + Mg²⁺: in questo caso mequivalenti = mmoli.

Per trasformarli in gradi francesi si finge che siano tutti mmoli di CaCO₃:

mg CaCO₃ = mmoli \times pm = $0.12 \times 100.09 = 12.01$ mg in 10 ml.

In 1 litro sono pertanto contenuti 1201 mg (concentrazione 1201 ppm) pari a 120.1 °F.

Esempio di calcolo della durezza totale desunta dalle concentrazioni separate di Ca²⁺ e Mg²⁺:

Nell'analisi specifica eseguita in laboratorio è necessario confrontare il risultato ottenuto dalla titolazione con la somma delle concentrazioni riportate sull'etichetta delle varie bottiglie delle acque minerali degli ioni Ca²⁺ e Mg²⁺.

Se sull'etichetta fossero riportate, per esempio, le seguenti concentrazioni:

Ca²⁺ = 111.3 mg / l; Mg²⁺ = 40 mg / l, qual è la durezza totale ?

1) si calcola prima il numero di moli presenti in un litro di soluzione:

per Ca²⁺ $111.3 / 40.08 = 2.78$ mmoli

per Mg²⁺ $40 / 24.31 = 1.64$ mmoli

2) si sommano:

mmoli totali 4.42

3) si considerano come se fossero tutte mmoli di CaCO₃:

mg di CaCO₃ = $4.42 \times 100.09 = 442.4$ mg in 1 litro pari a

442.4 ppm o 44.2 °F di durezza totale.

Esempio

Determinare la durezza totale, quella temporanea e quella permanente di un campione d'acqua sapendo che:

a) un campione di 1000 ml di acqua sono titolati da 100 ml di EDTA 0.01 M;

b) un campione di 1000 di acqua, dopo ebollizione e filtrazione del precipitato, sono titolati da 90 ml di EDTA 0.01 M.

a) Durezza totale

$100 \times 0.01 = 1000 \times M$ $M = 0.001$ ovvero 1 mM (conc. Ca²⁺ + Mg²⁺)

in 1 l è presente 1 mmole di Ca²⁺ + Mg²⁺, pari a mg $1 \times 100.09 = 100.09$ di CaCO₃, pari a 100.09 ppm.

b) Durezza temporanea

ragionando come sopra, mg $\text{CaCO}_3 = 90.08$ in 1 l, pari a 90.08 ppm.

Durezza totale = 100.09 ppm.

Durezza permanente = 90.08 ppm

Durezza temporanea = 100.09 - 90.08 = 10.01 ppm.

Esercitazione: DETERMINAZIONE COMPLESSOMETRICA DELLA DUREZZA DELL' H_2O .

Svinare la buretta con la soluzione di EDTA 0.01 N già preparata.

(pm EDTA sale bisodico diidrato = 372.24)

Riempire la buretta.

Mettere in un becher 50.0 ml dell' H_2O da analizzare ed aggiungervi 5 ml di tampone ammoniacale a pH 10.

Aggiungere 5-6 gocce dell'indicatore Nero Eriocromo T (NET).

(La soluzione si prepara solubilizzando 200 mg di NET in 15 ml di trietanolamina e 5 di EtOH).

La soluzione assume colorazione rossa.

Titolare al solito modo fino a comparsa di colorazione blu netta.

Ripetere la titolazione anche su campioni diversi.

Calcolare la durezza totale dell' H_2O espressa in mg di CaCO_3 / l (ppm). Confrontare con il dato riportato in etichetta dell'acqua minerale ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$).

osservazioni:

La durezza totale delle acque si riferisce alle concentrazioni di Ca^{2+} e Mg^{2+} che eccedono di gran lunga quelli degli altri ioni metallici presenti.

Si esprime di solito in mg di CaCO_3 / l (ppm) o talora in gradi francesi ($1^\circ\text{F} = 10 \text{ mg di } \text{CaCO}_3 / \text{l}$).

L'indicatore è un chelante che si lega preferenzialmente col Mg^{2+} dando una colorazione rossa quando è legato. La K di formazione del complesso Mg-EDTA è più grande di quella indicatore-Mg per cui man mano che si aggiunge l' EDTA questi sottrae Mg^{2+} all'indicatore. Al punto di titolazione l'indicatore resta senza Mg^{2+} e si colora di blu.