

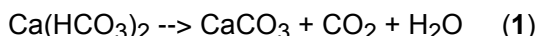
Determinazione della durezza di Ca e Mg nelle acque

Metodo complessometrico

In passato, per "durezza" si intendeva la capacità di un'acqua di precipitare i saponi e quindi in questo parametro venivano compresi tutti i cationi che hanno tale proprietà (Ca, Mg, Fe, Al, Mn, Zn, e così via). Secondo l'attuale convenzione, invece, la **durezza** si riferisce alla concentrazione degli ioni calcio e magnesio (e in effetti, nelle acque naturali gli altri ioni sono trascurabili rispetto a questi).

In genere, si distingue tra *durezza totale*, *permanente*, *temporanea*, *alcalina* (o *carbonatica*) e *non alcalina*.

- La **durezza totale** esprime la concentrazione di calcio e magnesio, mentre la **durezza temporanea** è dovuta solo ai bicarbonati di calcio e magnesio, che precipitano durante l'ebollizione:



- La **durezza permanente** è dovuta a tutti i sali che dopo l'ebollizione non precipitano come carbonati e rimangono in soluzione (comprende quindi solfati, cloruri e i nitrati di calcio e magnesio).
- La **durezza alcalina** (o **carbonatica**) comprende i bicarbonati, gli idrossidi e i carbonati solubili. La durezza in eccesso, rispetto a quella alcalina, è detta **non alcalina** (o **non carbonatica**).

La durezza viene espressa in mmol/L o in mg/L di CaCO_3 (1 mmol/L \circ 100 mg/L CaCO_3).

È praticamente superato, invece, l'uso del grado francese, del grado tedesco o di quello inglese:

$$^\circ\text{F} = \text{mg di CaCO}_3 \text{ in } 100 \text{ mL} \quad (10^\circ\text{F} \circ 10 \text{ mg/L CaCO}_3)$$

$$^\circ\text{T} = \text{mg di CaO in } 100 \text{ mL} \quad (10^\circ\text{T} \circ 17,8 \text{ mg/L CaCO}_3)$$

$$^\circ\text{I} = \text{mg di CaCO}_3 \text{ in } 70 \text{ mL} \quad (10^\circ\text{I} \circ 14,3 \text{ mg/L CaCO}_3)$$

Dal punto di vista tossicologico, l'acqua dura sembra non essere dannosa all'uomo. Anzi, si è notato che la presenza di calcio e magnesio previene alcune malattie come l'ipertensione e l'infarto. A livello industriale, invece, le acque dure possono causare incrostazioni sulle parti meccaniche dovute a carbonati, solfati e silicati di metalli alcalino-terrosi, e questo può ridurre anche notevolmente il rendimento dei macchinari. In particolare, sono a rischio gli scambiatori di calore e le caldaie, perché la reazione (1) è endotermica e quindi la formazione dei carbonati è favorita da un aumento di temperatura. Nell'industria tintoria, calcio e magnesio possono precipitare alcuni coloranti e causare anche una cattiva distribuzione del colore sui tessuti.

Principi

La durezza delle acque viene determinata mediante una titolazione complessometrica con EDTA- Na_2 (acido etilendiamminotetracetico, sale disodico) usando NeT (nero eriocromo T) come indicatore. Per la determinazione del calcio, si precipita il magnesio come idrossido a $\text{pH} > 10$ e poi si effettua una titolazione con EDTA, usando acido calconcarbonico come indicatore. Il contenuto di magnesio viene poi determinato in base alla differenza tra le due titolazioni.

Interferenze

Con il metodo complessometrico, vengono titolati tutti i cationi bivalenti presenti in un'acqua oltre a ferro e alluminio. Nella determinazione di calcio e magnesio interferiscono quindi tutti gli altri cationi bivalenti, che però nelle acque naturali in genere sono presenti in concentrazioni molto basse. (Per eliminare l'interferenza di alcuni di questi cationi, si deve aggiungere KCN oppure NaS o anche idrossilammina, come indicato in *Metodi analitici per le acque*, IRSA-CNR, n. 2 (1994), metodo nr. 2040.)

Conservazione dei campioni

Conservare i campioni in bottiglie di politene, in frigorifero e analizzare entro una settimana dal prelievo.

Reagenti

- **soluzione di EDTA-Na₂ 0,01 M**

Sciogliere 3,7 g di EDTA-Na₂ in 1 L di acqua distillata.

- **soluzione standard di calcio 0,01 M**

Pesare accuratamente circa 1 g di CaCO₃ essiccato in stufa a 140°C per 2 ore. Sciogliere in una minima quantità di HCl 1:4 e portare a volume in un matraccio tarato da 1 L con acqua distillata. Calcolare la concentrazione in base alla seguente relazione:

$$M_{\text{Ca}} = \frac{m_{\text{CaCO}_3} \text{ (g)}}{100,09}$$

Conservare in bottiglia di politene.

- **indicatore per la durezza (NeT)**

Sciogliere 1 g di NeT in 100 mL di trietanolammina.

- **indicatore per il calcio**

Mescolare 0,25 g di acido calconcarbonico con 25 g di Na₂SO₄ anidro. Triturare in un mortaio fino ad ottenere una polvere omogenea. Conservare in bottiglia di vetro scuro ben tappata.

- **soluzione tampone a pH 10**

Sciogliere 67,5 g di NH₄Cl e 2,5 g di complesso EDTA-Mg in un po' di acqua distillata. Aggiungere 570 mL di NH₃ al 27% e portare a volume in matraccio tarato da 1 L con acqua distillata.

- **soluzione tampone a pH 12**

Sciogliere 250 g di KOH in 1 L di acqua distillata.

Procedimento

Determinazione del titolo della soluzione di EDTA

- Versare 10 mL di soluzione standard di calcio in un becher da 250 mL, aggiungere: 100 mL di acqua distillata, 10 mL di soluzione tampone a pH 10 e 2 gocce di NeT. Titolare con EDTA fino a viraggio (da rosso ad azzurro, con scomparsa dei riflessi viola).
- Calcolare il titolo della soluzione di EDTA:

$$10 \cdot M_{\text{Ca}}$$

$$M_{EDTA} = \frac{\text{---}}{mL_{EDTA}}$$

Determinazione della durezza totale

- Versare una aliquota opportuna di campione (50-100 mL) in un becher da 250 mL; aggiungere 10 mL di tampone a pH 10 e 2 gocce di indicatore NeT. Titolare con EDTA fino a viraggio (da rosso ad azzurro con scomparsa dei riflessi viola).
- Calcolare la durezza del campione in gradi francesi:

$$^{\circ}F = \frac{mL_{EDTA} \cdot M_{EDTA} \cdot MM_{CaCO_3} \cdot 100}{mL_{camp}} = \frac{mL_{EDTA} \cdot M_{EDTA} \cdot 10009}{mL_{camp}}$$

Determinazione della durezza permanente

Prelevare una aliquota opportuna di campione (50-100 mL) in un becher da 250 mL. Far bollire per 15 minuti; filtrare. Titolare come per la durezza totale ed effettuare i calcoli nello stesso modo.

Determinazione della durezza temporanea

Sottrarre, alla durezza totale, la durezza permanente.

Determinazione del calcio

- Versare una aliquota opportuna di campione (50-100 mL) in un becher da 250 mL, aggiungere 10 mL di tampone a pH 12 e una punta di spatola di acido calconcarbonico come indicatore. Titolare con EDTA fino a viraggio (da rosso ad azzurro).
- Calcolare la concentrazione del calcio:

$$Ca \text{ (mg/L)} = \frac{mL_{EDTA} \cdot M_{EDTA} \cdot MM_{CaCO_3} \cdot 1000}{mL_{camp}} = \frac{mL_{EDTA} \cdot M_{EDTA} \cdot 40080}{mL_{camp}}$$

Determinazione del magnesio

Nella determinazione della durezza si titola sia il calcio che il magnesio. Quindi, se nella titolazione per la durezza e per il calcio si usa lo stesso volume di campione, la concentrazione di magnesio è:

$$Mg \text{ (mg/L)} = \frac{(mL_{EDTA-dur} - mL_{EDTA-Ca}) \cdot M_{EDTA} \cdot MM_{Mg} \cdot 1000}{mL_{camp}}$$

$$= \frac{(mL_{EDTA-dur} - mL_{EDTA-Ca}) \cdot M_{EDTA} \cdot 24305}{mL_{camp}}$$