

ALKALINITEIT/ZUURTEGRAAD (BUFFERCAPACITEIT)

1 DOEL EN TOEPASSINGSGBIED

De aciditeit of zuurtegraad is een maat voor de capaciteit van het water om OH^- te neutraliseren. De basiciteit of alkaliniteit is een maat voor de capaciteit van het water om H^+ te neutraliseren. De alkaliniteit gaat corrosie tegen maar wordt meestal geassocieerd met hogere pH en hardheid. In natuurlijke waters wordt bij hoge pH waarde NH_3 vrijgesteld en Fe^{3+} is niet meer beschikbaar voor aquatisch leven (precipitatie). De alkaliniteit wordt verwekt door opgelost HCO_3^- , en in mindere mate door CO_3^{2-} , OH^- , S^{2-} , silikaten, fosfaten en boraten.

Hoge aciditeit verhoogt de corrosiviteit (gebruik industrieel water). In natuurlijke waters zijn extreem lage pH- waarden toxisch voor de meeste biota. De oplosbaarheid van vele zware metalen neemt toe bij lage pH-waarden (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+} , ...)

Aan de hand van de resultaten bekomen voor de alkaliniteit / aciditeit kan men het gehalte aan hydroxide-, carbonaat- en bicarbonaat ionen bepalen, vooropgesteld dat koolzuur het enige zuur is, aanwezig in water en de anionen van het koolzuur de enige anionen zijn.

Zijn er andere zuur- en/of baseverbruikende stoffen aanwezig, kunnen deze een invloed hebben op de titratie en moet men hiervoor corrigeren.

2 PRINCIPE

2.1 Alkaliniteit (= zuurcapaciteit; basiciteit)

In analytische termen wordt de alkaliniteit gedefinieerd als de vereiste hoeveelheid hydroniumionen nodig om een bepaalde hoeveelheid water een vooraf vastgestelde pH te laten bereiken door titratie.

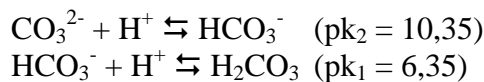
(tot pH = 4,3 : methyloranje - alkaliniteit, tot pH = 8,35 : fenolftaleïne of totale alkaliniteit)

$$c_z = \frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)}{V(\text{H}_2\text{O})} \quad (\text{mol/m}^3 \text{ of mmol/l}) \quad (1)$$

met

- $c_{z, 8,3}$ = zuurcapaciteit van water wanneer dit door toevoegen van zoutzuur een pH = 8,35 bereikt heeft.
- $c_{z, 4,3}$ = zuurcapaciteit van water wanneer dit door toevoegen van zoutzuur een pH = 4,3 bereikt heeft.

De gekozen pH waarden zijn de omslagpunten van de titratiecurve bekomen bij de neutralisatie van carbonaationen.



Dus bij pH = 8,35 wordt getitreerd tot HCO_3^- , bij pH = 4,3 tot H_2CO_3 .

De titratie kan uitgevoerd worden met electrometrische pH meting of gebruik makend van zuur base indicatoren.

pH = 4 : methyl - oranje (0,5 g/l)

methyl - rood (1 g/l)

pH = 8,35: fenolftaleïne (1 g/l)

2.2 Zuurtegraad (= aciditeit; basecapaciteit)

De zuurtegraad is een maat voor de buffercapaciteit bij toevoegen van NaOH en wordt gedefinieerd als de hoeveelheid hydroxide ionen nodig om een bepaalde hoeveelheid water een vooraf vastgestelde pH te laten bereiken door titratie.

$$c_B = \frac{n(\text{OH}^-)}{V(\text{H}_2\text{O})} \quad (\text{mol/m}^3) \quad (2)$$

met

- $c_{B; 8,35}$ = basecapaciteit van een watermonster wanneer dit door toevoegen van NaOH een pH = 8,35 bereikt heeft.
- $c_{B; 4,3}$ = Basecapaciteit van een watermonster wanneer dit door toevoegen van NaOH een pH = 4,3 bereikt heeft.

3 BELANGRIJKE OPMERKINGEN

- Bij oorspronkelijk gekleurde monsters of indien een neerslag wordt gevormd, zal de kleuromslag (bij gebruik van zuur/base indicatoren) geïnterfereerd worden. Gesuspendeerde deeltjes kunnen interfereren met de pH meting.
- Soms is de omslag op fenolftaleïne zeer traag en onscherp. In dat geval wordt het monster gekookt om de hydrolyse van aanwezige Fe, Al en Mn zouten te versnellen.
- Voorzorgen moeten genomen worden om verliezen of eventuele opname van gasen, zoals bv. CO_2 , H_2S of ammoniak, bijdragend tot de aciditeit of alkaliniteit van een monster, tijdens de monsterneming, bewaring of tijdens de titratie te voorkomen.

4 APPARATUUR EN MATERIAAL

- Titrator voorzien van een pH-meter met een ingangsweerstand hoger dan $10^{12} \Omega$ en een afleesnauwkeurigheid tot 0,02 pH-eenheid. De waarden kunnen rechtstreeks afgelezen worden daar de stroom die door de cel gaat verwaarloosbaar is als gevolg van de zeer hoge ingangsimpedantie.
- Het toestel laat toe te titreren met zoutzuur of natriumhydroxide aanwezig in buretten van 10 ml. Nauwkeurigheid van de titratie : 0,02 ml.
- Gecombineerde glaselektrode
- Volpipet : 100 ml

5 REAGENTIA

- Gebidestilleerd koolzuurvrij water
- Zoutzuur, HCl : 0,1 M
Breng 9,0 ml geconcentreerd zoutzuur met een maatcilinder in een maatkolf van 1000 ml en leng aan met gebidestilleerd water tot aan de maatstreep. Homogeniseer de oplossing om concentratie gradiënten te vermijden.
- Zoutzuur, HCl : 0,02 M
Breng 2,0 ml geconcentreerd zoutzuur in een maatkolf van 1000 ml en leng aan met gebidestilleerd water tot aan de maatstreep. Homogeniseer de oplossing.

Deze oplossingen dienen gesteld te worden t.o.v. een standaard natriumcarbonaatoplossing.

- Natriumhydroxide, NaOH : 0,1 M
Bereid 0,1 M natriumhydroxide uit olieloo, dit is een 50 % NaOH- oplossing die verkregen wordt door vast natriumhydroxide op te lossen in een gelijk gewicht water. (Het Na₂CO₃, gevormd door opname van CO₂ uit de lucht, is hierin niet oplosbaar). 8,5 g of 5,6 ml (d = 1,52) van dit olieloo wordt aangelengd tot 1 l met koolzuurvrij (uitgekookt) water. Deze oplossing, bewaard in een voorraadfles, moet afgesloten worden met een CaO bevattend buisje.
De aanwezigheid van Na₂CO₃ kan aangetoond worden door een bepaald volume van de oplossing te behandelen met een gelijk volume aan bariumhydroxide Ba(OH)₂. Blijft dit mengsel gedurende 5 minuten helder (geen BaCO₃ neerslag), dan is er nagenoeg geen Na₂CO₃ aanwezig. Deze oplossing dient gesteld te worden ten opzichte van methylrood (uitschakelen van invloed van CO₂) met een standaardoxaalzuuroplossing.
- Standaard oxaalzuuroplossing, (COOH)₂.2H₂O : 0,05 M
1,58 g oxaalzuur wordt afgewogen (tot op 0,1 mg nauwkeurig) en opgelost in 250 ml koolzuurvrij water.
- Natriumhydroxide, NaOH : 0,02 M
1,7 g of 1,1 ml (d=1,52) olieloo wordt aangelengd tot 1 l met koolzuurvrij (uitgekookt) water.
Deze oplossing wordt bewaard in flessen afgesloten met een CaO bevattend buisje.
- Standaard natriumcarbonaat, Na₂CO₃ : 0,05 M
Na₂CO₃ is een hygroscopische oertiterstof. Verhit gedurende één uur Na₂CO₃ bij een temperatuur van 270-300 °C. Roer van tijd tot tijd om met een platina of glazen staafje. Bij deze temperatuur vervluchtigt het eventueel opgenomen kristalwater terwijl geen oxidevorming (Na₂O) optreedt. Bewaar het Na₂CO₃ in een exsiccator. Weeg 2,65 g Na₂CO₃ af (tot op 0,1 mg nauwkeurig) in een zuiver, droog, getarreerd weegflesje en breng over in een maatkolf van 250 ml. Vóór het afwegen wordt het weegflesje gedroogd op 110°C en afgekoeld tot kamertemperatuur in een exsiccator. Leng aan met koolzuurvrij water tot de maatstreep.

6 ANALYSEPROCEDURE

6.1 Bepaling van $c_{z;8,35}$

100 ml watermonster worden gepipetteerd in het reactievat. Na plaatsen van de glaselektrode in de oplossing wordt onder continu roeren, getitreerd met zoutzuur 0,1 M tot een pH = 8,35 wordt bereikt. De uitlezing gebeurt na uitzetten van de roerder en wanneer het signaal gedurende 2 minuten constant is gebleven. De meting van de temperatuur gebeurt aan het einde van de titratie. Men noteert het aantal ml HCl dat door het monster werd verbruikt.

6.2 Bepaling van $c_{z;4,3}$

Hetzelfde monster wordt door toevoegen van 0,1 M zoutzuur op pH = 4,3 gebracht.

6.3 Bepaling van $c_{b;4,3}$

Analyse uitvoering volgen zoals beschreven in 6.1 maar de titratie uitvoeren met 0,1 M natriumhydroxide tot een pH = 4,3 wordt bereikt.

Men noteert het aantal ml natriumhydroxide dat door het monster werd verbruikt.

6.4 Bepaling van $c_{b;8,3}$

Hetzelfde monster verder titreren met 0,1 M NaOH tot een pH = 8,35 wordt bereikt.

Opmerking:

- Indien bij de titratie minder dan 2 ml 0,1 M zoutzuur of natriumhydroxide wordt verbruikt, wordt de titratie herhaald met 0,02 M reagens.
- Het procédé voor de bepaling van de buffercapaciteit is zo opgevat dat de pH-meting op hetzelfde ogenblik gebeurt (zie pH, CMA/2/I/A.1). De ijking van de elektrode gebeurt dan ook op identiek dezelfde manier als beschreven onder de methode voor de pH-meting.
Het gebruikte filtreertoestel laat toe om de zuur- en basecapaciteit volledig automatisch uit te voeren.

7 BEREKENINGEN

Uit het aantal ml verbruikt reagens (zoutzuur resp. natriumhydroxide) en uit de concentratie van de gebruikte reagentia kan men het aantal millimol (mmol) berekenen dat werd verbruikt door 100 ml van het monster.

$$M_M = \frac{M_R \times V_R}{V_M} \times 1000 \quad (13)$$

met

M_R = molaire concentratie van het reagens (zoutzuur of natriumhydroxide), mol/l

- V_R = volume reagens (zoutzuur of natriumhydroxide) toegevoegd, in ml
 M_M = molaire concentratie van het monster, in mol/n³
 V_M = volume van het monster, in ml (hier 100 ml)

8 VEILIGHEID

Zoutzuur, HCl

R : 34-37

S : 2-26

- werkt bijtend op ogen, huid en ademhalingsorganen
- vormt aan de lucht corrosieve zuurnevels die zwaarder zijn dan lucht en zich over de grond verspreiden

Natriumhydroxide, NaOH

R : 35

S : 2-26-37/39

- Enkel gebruiken in de zuurkast
- Niet met de mond pipetteren
- Oplossen van NaOH in water is een exotherme reactie, goed koelen van de recipiënten is aan te raden

9 REFERENTIE

- Bestimmung der Säure- und Basekapazität, DIN 38409/H7, 1979, Bestimmung des Volumenanteils der absetzbaren Stoffe im Wasser und Abwasser, DIN 38409/H9, 1984, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm Untersuchung, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1991