

CHEMIA ŚRODKÓW BIOAKTYWNYCH I KOSMETYKÓW
PRACOWNIA CHEMII ANALITYCZNEJ

Ćwiczenie 5

**Kompleksometryczne oznaczanie twardości wody w próbce
rzeczywistej oraz mleczanu wapnia w preparacie
farmaceutycznym**

Ćwiczenie obejmuje:

1. Oznaczanie miana roztworu EDTA.
2. Kompleksometryczne oznaczanie twardości wody ogólnej.
3. Kompleksometryczne oznaczanie twardości wody wapniowej i magnezowej.
4. Kompleksometryczne oznaczanie mleczanu wapnia w syropie „Dexa Pini”.

WYKONANIE ĆWICZENIA

1. Oznaczanie miana roztworu EDTA

W miareczkowaniu kompleksometrycznym, najczęściej stosuje się roztwory o stężeniu 0.01 mol/L . Wybór stężenia odczynnika zależy od zawartości oznaczanego składnika w badanym roztworze. Spośród roztworów bardziej stężonych stosuje się 0.1, 0.05 lub 0.02 mol/L. Miano roztworu EDTA nastawia się na roztwory wzorcowe metali np. cynku, magnezu, bizmutu, Najlepiej nastawiać miano EDTA na roztwór wzorcowy oznaczanego metalu w warunkach określonej metody.

Stosowany sprzęt laboratoryjny:

kolby stożkowe 300 ml,
biureta 50 ml, statyw,
cylindry miarowe,
waga analityczna.

Stosowane odczynniki i roztwory:

cynk metaliczny,
HCl stężony,
bufor amonowy (pH=10),
roztwór EDTA ~0.05 mol /l,
czerń eriochromowa T.

Opis nastawienia miana EDTA na Zn

1. Odważyć 0,1 - 0,15 g metalicznego cynku.
2. Odważkę rozpuścić w kolbie stożkowej w 2,5 ml stężonego HCl.
3. Uzyskany roztwór uzupełnić do 70 ml wodą destylowaną.
4. Do roztworu dodać 10 ml buforu amonowego i szczyptę czerni eriochromowej - roztwór zabarwia się na kolor czerwono fioletowy.
5. Miareczkować roztwór mianowanym EDTA do uzyskania od jednej kropli barwy czysto niebieskiej.
6. Obliczyć miano roztworu korzystając z podanego wzoru:

$$C_{EDTA} = \frac{m_{Zn} \cdot 1000}{65,38 \cdot V_{EDTA}} \quad [\text{mol/L}]$$

gdzie: m_{Zn} - odważka Zn [g]

V_{EDTA} - objętość roztworu EDTA [ml]

65,38 – masa molowa Zn [g/mol]

7. Uzyskane wyniki należy zapisać w załączonej na końcu skryptu tabeli, a następnie dokonać oceny statystycznej uzyskanej serii pomiarowej - opracowanie grupowe wg wzoru umieszczonego na końcu skryptu.

2. Kompleksometryczne oznaczanie twardości wody ogólnej

Obecnie najprostszym i najpowszechniej stosowanym oznaczaniem twardości wody jest oznaczanie metodą miareczkowa z użyciem EDTA. Jest to metoda szybka i dokładna. Zmieniając stężenie EDTA oznaczać można zarówno twardość wód bardzo miękkich, jak i twardych.

Twardość ogólną wody oznacza się wobec czerni eriochromowej T w środowisku buforu amonowego przy $\text{pH}=10$. Wprowadzony do próbki wody wskaźnik tworzy w tych warunkach z jonami Ca^{2+} i Mg^{2+} czerwonofioletowe związki kompleksowe. Dodany do badanej próbki wody roztwór EDTA tworzy również kompleksy z jonami Ca^{2+} i Mg^{2+} . Kompleksy te są bezbarwne i znacznie trwalsze od kompleksów wskaźnika z Ca^{2+} i Mg^{2+} . W punkcie końcowym miareczkowania, kiedy wszystkie jony wapnia i magnezu są skompleksowane przez EDTA, wskaźnik (czerń eriochromowa T) wyparty z kompleksów zmienia barwę z czerwonofioletowej na niebieską. Zmiana zabarwienia pozwala na wyznaczenie punktu końcowego (PK) miareczkowania.

Stosowany sprzęt laboratoryjny:

kolby stożkowe 300 ml,
kolba miarowa 500 ml,
pipeta pełna 50 ml,
biureta 50 ml, statyw,
cylinder miarowy

Stosowane odczynniki i roztwory:

bufor amonowy ($\text{pH}=10$),
zmianowany roztwór EDTA ~ 0.05 mol /l,
czerń eriochromowa T.

Opis oznaczania twardości ogólnej wody

1. Otrzymaną analizę rozcieńczyć w kolbie o pojemności 500 ml i dobrze wymieszać.
2. Rozpipetować do 3 kolb stożkowych po 50 ml roztworu.
3. Do każdej kolby dodać po 10 ml buforu amonowego i szczyptę czerni eriochromowej T- bezpośrednio przed miareczkowaniem.
4. Miareczkować mianowanym roztworem EDTA do zmiany barwy z czerwono-fioletowej na niebieską, utrzymującą się 2-3 minuty.
5. Wykonać minimum 3 równoległe oznaczenia
6. Obliczyć twardość ogólną wody korzystając ze wzorów:

$$T_{og} = C_{EDTA} \cdot V_{EDTA} \cdot 56,08 \cdot 2 (^{\circ}N)$$

$$T_{og} = C_{EDTA} \cdot V_{EDTA} \cdot 56,08 \cdot 0,714 (mval/dm^3)$$

gdzie: n_{EDTA} - miano EDTA (mol/l)

V_{EDTA} - objętość EDTA (ml)

7. Wyniki oznaczenia twardości ogólnej wody przedstawić w poniższej Tabeli:

Nr próbki	objętość roztworu EDTA V_{PR} (ml)	stężenie EDTA C [mol/l]	Twardość ogólna [$^{\circ}N$]	Twardość ogólna [mval/dm ³]	Średnia twardość ogólna [$^{\circ}N$]*	Średnia twardość ogólna [mval/dm ³]
1						
2						
3						

* średnia arytmetyczną wyników nieróżniących się między sobą o więcej niż o 1 $^{\circ}N$.

3. Kompleksometryczne oznaczanie twardości wapniowej i magnezowej

Twardość wapniową oznacza się kompleksometrycznie w środowisku silnie alkalicznym (przy pH=12-13) wobec kalcesu lub mureksydu jako wskaźnika. W tych warunkach związki magnezu zawarte w wodzie wytrącają się całkowicie w postaci wodorotlenku, a jony wapnia pozostające w roztworze tworzą ze wskaźnikiem związki kompleksowe o różowym zabarwieniu. Podczas miareczkowania roztworem EDTA powstają bezbarwne kompleksy wapń-EDTA, a w punkcie końcowym wyparty z kompleksów z wapniem wskaźnik (kalces) zmienia zabarwienie z różowego na niebieskie. Zmiana zabarwienia roztworu jest podstawą detekcji punktu końcowego miareczkowania.

Twardość magnezową określa się natomiast z różnicy twardości ogólnej i wapniowej

Stosowany sprzęt laboratoryjny:

kolby stożkowe 300 ml,
pipeta pełna 50 ml,
biureta 50 ml, statyw,
cylinder miarowe.

Stosowane odczynniki i roztwory:

roztwór NaOH 2 mol /L,
zmianowany roztwór EDTA ~0.05 mol /l,
kalces.

Opis oznaczania twardości wapniowej

1. Do erlenmajerek odpipetować po 50 ml analizy (z tej samej próbki wody do oznaczania twardości ogólnej).
2. Do każdej dodać po 5 ml 2 mol/l NaOH oraz szczyptę kalcesu - bezpośrednio przed miareczkowaniem.
3. Miareczkować analizy mianowanym roztworem EDTA do zmiany barwy z różowej na niebieską.
4. Wykonać minimum 3 równoległe oznaczenia
5. Obliczyć twardość wapniową korzystając z podanych wzorów:

$$T_{Ca} = n_{EDTA} \cdot V_{EDTA} \cdot 56,08 \cdot 2 \text{ (}^\circ\text{N)}$$

$$T_{Ca} = n_{EDTA} \cdot V_{EDTA} \cdot 56,08 \cdot 0,714 \text{ (mval/dm}^3\text{)}$$

gdzie: n_{EDTA} - miano EDTA (mol/l)

V_{EDTA} - objętość EDTA (ml)

6. Wyniki oznaczenia twardości wapniowej wody przedstawić w poniższej Tabeli:

Nr próbki	objętość roztworu EDTA V_{PR} (ml)	stężenie EDTA C [mol/l]	Twardość wapniowa [$^{\circ}N$]	Twardość wapniowa [mval/dm ³]	Średnia twardość Wapniowa [$^{\circ}N$]*	Średnia twardość wapniowa [mval/dm ³]
1						
2						
3						

*Za wynik analizy należy uznać średnią arytmetyczną wyników nieróżniących się między sobą o więcej niż o 1 $^{\circ}N$

Oznaczenia twardości magnezowej

Z różnicy twardości ogólnej i wapniowej wyliczyć twardość magnezową

4. Oznaczanie zawartości mleczanu wapnia (II) metodą miareczkowania odwrotnego.

Oznaczenie to polega na reakcji tworzenia kompleksów jonów wapnia z EDTA. Do badanego roztworu próbki zawierającej jony Ca^{2+} o pH 10 dodaje się nadmiar roztworu wersenianu sodu (~0.01 mol/l). Następnie nadmiar ten odmiareczkuje się roztworem chlorku magnezu (II) (~0.01 mol/l) wobec czerni eriachromowej T do uzyskania zabarwienia czerwono-fioletowej. W tych warunkach trwałość kompleksów jonów wapnia z wersenianem jest większa od trwałości jonów magnezu z EDTA.

Substancja badana

DexaPini, syrop

Stosowany sprzęt laboratoryjny

- biureta o poj. 25 ml
- kolba miarowa o poj. 100 ml
- kolby stożkowe o poj. 250 ml
- pipeta jednomiarowe o poj. 5 ml
- pipeta jednomiarowa o poj. 20 ml lub 25 ml
- pipety wielomiarowe
- naczynko wagowe
- lejek

Odczynniki chemiczne

- bufor pH=10: roztwór chlorku amonu w wodzie amoniakalnej 25%
- indykator: mieszanina czerni eriochromowej T z chlorkiem sodowym w stosunku 1:400
- 0,01 M roztwór wersenianu disodu (Na₂EDTA)
- 0,01 M roztwór chlorku magnezu (II)
- woda dejonizowana

Oznaczenie substancji badanej

Do naczynka wagowego odważyć z dokładnością do 0,01 g ok. 5g syropu. Naważkę przenieść ilościowo do kolby miarowej i dokładnie wymieszać. Do kolby stożkowej odpipetować 20 lub 25 ml roztworu, rozcieńczyć wodą dejonizowaną do ok. 50 ml, dodać pipetą jednomiarową 5 ml roztworu wersenianu disodu i 4 ml buforu pH 10. Dodać szczyptę czerni eriochromowej T. Całość dokładnie wymieszać i miareczkować 0,01 M roztworem chlorku magnezu (II) do zmiany barwy ze stalowo-niebieskiej na czerwono-fioletową.

Procentową zawartość mleczanu wapnia (II) w syropie obliczyć z równania:

$$X[\%] = \frac{\left(5 - \frac{a}{p}\right) \cdot 0,003082 \cdot 100 \cdot w}{b}$$

Objaśnienia do wzoru:

a – ilość 0,01 M roztworu chlorku magnezu (II) zużyta do miareczkowania próbki badanej, w ml

p – poprawka stężeniowa $\left(p = \frac{V_{MgCl_2}}{V_{Na_2EDTA}}\right)$, $p = 1$

$5 - \frac{a}{p}$ – ilość 0,01 M roztworu wersenianu disodu odpowiadająca ilości mleczanu wapnia (II)

w badanej próbce, w ml

b – naważka próbki badanej, w g

w- współmierność kolby i pipety

Wykonać 3 oznaczenia, policzyć średnią zawartość % mleczanu wapnia w badanej próbce.

Grupa.....

Oznaczenie miana roztworu EDTA

Data.....

Identyfikator studenta	Numer oznaczenia	Miano EDTA [mol/dm ³]	Identyfikator studenta	Numer oznaczenia	Miano EDTA [mol/dm ³]
	1			31	
	2			32	
	3			33	
	4			34	
	5			35	
	6			36	
	7			37	
	8			38	
	9			39	
	10			40	
	11			41	
	12			42	
	13			43	
	14			44	
	15			45	
	16			46	
	17			47	
	18			48	
	19			49	
	20			50	
	21			51	
	22			52	
	23			53	
	24			54	
	25			55	
	26			56	
	27			57	
	28			58	
	29			59	
	30			60	

Ocena statystyczna serii pomiarowej oznaczania miana roztworu.....

- Wartość średniej arytmetycznej wynosi :

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \dots\dots\dots$$

- Wartość mediany wynosi:

$$M = \dots\dots\dots$$

- Wartość dominanty wynosi:

$$D = \dots\dots\dots$$

- Wariancja w ocenianej serii pomiarowej wynosi:

$$V = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} = \dots\dots\dots$$

- Odchylenie standardowe:

$$s = \sqrt{V} = \dots\dots\dots$$

- Względne odchylenie standardowe:

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100\% = \dots\dots\dots$$

- Przedział ufności:

$$\bar{x} - \frac{t}{\sqrt{n}} \cdot s < \mu < \bar{x} + \frac{t}{\sqrt{n}} \cdot s$$

- Dla poziomu ufności P=95% ($\alpha=0.05$) i k=n-1

$$t = \dots\dots\dots \quad \frac{t}{\sqrt{n}} = \dots\dots\dots \quad \dots\dots \mu < \dots\dots\dots$$

Wartość prawdziwa miana roztworu.....zawiera się z prawdopodobieństwem 95% w przedziale: \pm