

Pracownia klasycznej analizy ilościowej

Oznaczanie zawartości jonów wapnia i magnezu w próbce modelowej

Ćwiczenie obejmuje:

- Przygotowanie i oznaczenie miana roztworu EDTA
- Wyznaczenie twardości ogólnej i wapniowej wody w próbce modelowej
- Obliczenie twardości magnezowej wody

Wstęp

W praktyce analitycznej zwykle mamy do czynienia z układami złożonymi, w których w czasie pomiarów mogą zachodzić różnorodne oddziaływania między substancjami zawartymi w próbce. Pełna analiza jest w takim przypadku zadaniem bardzo trudnym, czasochłonnym i kosztownym, a przy tym nie zawsze koniecznym. Oprócz oznaczania stężeń pojedynczych składników charakteryzujących badany układ do określania jego własności stosuje się czasem procedury uproszczone polegające na wyznaczaniu tzw. **parametrów kolektywnych** charakteryzujących zawartość w próbce całych grup związków.

Przykładami oznaczeń parametrów kolektywnych są między innymi oznaczenia twardości wody, utlenialności wody, kwasowości i zasadowości wody.

Oznaczenia parametrów kolektywnych układu muszą być wykonywane przez różnych analityków, w różnych laboratoriach według ściśle określonej procedury, aby uzyskane w ten sposób wielkości mogły być jednoznacznie interpretowane.

Twardość wody jest miarą ilości rozpuszczonych soli obecnych w wodzie. Twardość nadają wodzie naturalnej jony Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , i Zn^{2+} . Ponieważ w wodach naturalnych dominują sole wapnia i magnezu, a kationy innych metali występują w znikomych ilościach, twardość wody naturalnej zależy przede wszystkim od zawartości jonów wapnia i magnezu w badanej wodzie. Twardość wód naturalnych waha się w szerokich granicach 1-20 mval/dm³.

Higieniczno-sanitarne znaczenie twardości wody pitnej może być traktowane jako mniej istotne. Jedynie w przypadkach, gdy ilość soli magnezowych jest bardzo duża, może wpływać na smak wody lub wywoływać przejściowe biegunki. Wody bardzo miękkie (poniżej 2 mval/dm³) są szkodliwe dla człowieka – powodują wzrost zachorowań na choroby serca. Wody twarde natomiast powodują dolegliwości gastryczne oraz podrażnienia skóry. Dlatego też zalecane jest, aby woda do celów gospodarczych i do picia nie wykazywała twardości większej od 7.14 mval Ca^{2+} /dm³. Wodzie używanej przez różne gałęzie przemysłu stawiane są zwykle specjalne wymagania dotyczące jej twardości. Poza niektórymi gałęziami przemysłu spożywczego jako woda produkcyjna dopuszczalna jest na ogół tylko woda miękka. Szczególne wymagania stawiane są tylko wodzie do zasilania kotłów parowych. Dla takiej wody brana jest pod uwagę nie tylko jej twardość, lecz także rodzaj poszczególnych związków wapnia i magnezu które ją powodują.

Rozróżnia się m.in. następujące rodzaje twardości wody:

- wapniową (T_{Ca}) - twardość spowodowana przez związki wapnia;
- magnezowa (T_{Mg}) - twardość spowodowana przez związki magnezu;
- węglanowa (T_{W}) - spowodowana przez węglany i wodorowęglany wapnia i magnezu;
- niewęglanowa (T_{n}) - twardość spowodowana przez inne związki wapnia i magnezu.

Suma twardości wapniowej i magnezowej wody stanowi o jej twardości ogólnej (która może być wyrażona również jako suma twardości węglanowej i niewęglanowej). Twardość wody wyrażana

jest najczęściej w miligramorównoważnikach składnika nadającego twardość, znajdującego się w 1 dm³ wody (mval/dm³). Można ją definiować także w inny sposób. Stosowanymi jednostkami są na przykład:

- brytyjski stopień twardości (1° Clarka) odpowiadający twardości wywołanej przez 1 gran (0.0648 g) CaCO₃ w galonie (4.5435 dm³) wody,
- stopień niemiecki odpowiadający 10 mg CaO w 1 dm³ wody,
- stopień francuski odpowiadający 10 mg CaCO₃ w 1 dm³ wody,
- ppm CaCO₃ (USA) odpowiadający 1 mg CaCO₃ w 1 dm³ wody.

Wody naturalne ze względu na twardość można sklasyfikować w pięciu następujących kategoriach:

- bardzo miękkie < 1.5 mval/dm³,
- miękkie 1.5-3 mval/dm³,
- średnio twarde 3-6 mval/dm³,
- twarde 6-9 mval/dm³,
- bardzo twarde >9 mval/dm³.

Oznaczanie twardości wody przeprowadza się najczęściej metodą kompleksometryczną, stosując odpowiednie wskaźniki barwne. Twardość ogólną wody oznacza się wobec czerni eriochromowej-T w środowisku buforu amonowego przy pH=10. Wprowadzony do próbki wody wskaźnik tworzy w tych warunkach z jonami Ca²⁺ i Mg²⁺ czerwono-fioletowe (winnoczerwone) związki kompleksowe. Dodany do badanej próbki wody roztwór EDTA tworzy również kompleksy z jonami Ca²⁺ i Mg²⁺, kompleksy te są bezbarwne i znacznie trwalsze od kompleksów wskaźnika z Ca²⁺ i Mg²⁺. W punkcie końcowym miareczkowania, kiedy wszystkie jony wapnia i magnezu są skompleksowane przez EDTA, wskaźnik (czerń eriochromowa-T) zostaje wyparty z kompleksów i analizowany roztwór zmienia barwę z czerwono-fioletowej na niebieską. Zmiana zabarwienia pozwala na wyznaczenie punktu końcowego (PK) miareczkowania.

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) i analizowany roztwór zmienia zabarwienie z różowego na niebieskie. Zmiana ta jest podstawą detekcji punktu końcowego miareczkowania. Twardość magnezową oblicza się z różnicy twardości ogólnej i wapniowej.

Przygotowanie i mianowanie roztworu EDTA

Stosowany sprzęt, odczynniki i roztwory: biureta 50 ml, kolby stożkowe, pipeta miarowa, stały EDTA, metaliczny Zn, stęż. HCl, bufor amonowy, czerń eriochromowa

Przygotowanie roztworu EDTA

W celu otrzymania 1 l 0,05 M roztworu EDTA należy rozpuścić w 1 litrze wody destylowanej 18,6050 g $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ lub 16,8050 g $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$. Przygotowany roztwór należy mieszać aż do całkowitego rozpuszczenia się soli. Jeżeli miano roztworu EDTA otrzymanego z odważki nie jest pewne, należy nastawić je na roztwory wzorcowe takich metali jak Mg, Zn. Roztwory EDTA przechowywane w naczyniach szklanych są trwałe i nie zmieniają miana przez kilka miesięcy.

Oznaczanie miana EDTA

Na wadze analitycznej odważyć 0.1-0.15g metalicznego Zn. Odważkę umieścić w erlenmajerce i zadać 2.5 ml stężonego HCl - do całkowitego rozтворzenia metalu. Uzyskany roztwór soli cynku uzupełnić wodą destylowaną do objętości ok. 70 ml. Wszystkie operacje analityczne związane z przygotowaniem roztworu wzorcowego cynku należy wykonywać pod dygestorium. Do roztworu dodać 10 ml roztworu buforu amonowego oraz szczyptę czerni eriochromowej (dosłownie kilka kryształków) - roztwór przybiera barwę czerwono fioletową. Biuretę napełnić przygotowanym roztworem EDTA. Roztwór wzorcowy soli cynku miareczkować EDTA do uzyskania od jednej kropli czysto niebieskiej barwy. W celu lepszego uchwycenia PK miareczkowania obok roztworu miareczkowanego należy umieścić roztwór porównawczy (niebieski roztwór po przemiareczkowaniu).

Obliczyć stężenie roztworu według wzoru:
$$C_{\text{EDTA}} = \frac{m_{\text{Zn}}}{0,06538 \cdot V_{\text{EDTA}}} \quad [\text{mol/dm}^3]$$

gdzie: m_{Zn} – odważka Zn [g]

V_{EDTA} – objętość EDTA [cm^3]

0,06538 – masa milimola Zn (g/mmol).

Oznaczanie twardości wody

Stosowany sprzęt: biureta 50 ml, kolba miarowa o pojemności 500 ml, pipeta pełna o pojemności 50 ml, kolby stożkowe.

Stosowane odczynniki i roztwory: ~0.05 mol/l EDTA, ~2 mol/l NaOH, bufor amonowy, wskaźniki: czerń eriochromowa T, kalces

Zasada metody:

Metoda polega na kompleksometrycznym miareczkowaniu sumy wapnia i magnezu wobec czerni eriochromowej T jako wskaźnika oraz samego wapnia wobec kalcesu jako wskaźnika. Jony wapnia i magnezu w roztworze wodnym o pH około 10 tworzą z czernią eriochromową związek kompleksowy barwy czerwono-fioletowej; jony wapnia z kalcesem w roztworze wodnym o pH około 13 tworzą związek barwy różowej. Kompleksy te są mniej trwałe niż kompleksy z wapnia i magnezu z wersenianem disodowym. Podczas miareczkowania, po związaniu wszystkich jonów wapnia (i ewentualnie magnezu) przez EDTA, wskaźnik zostaje uwolniony i barwa roztworu zmienia się na niebieską.

Wykonanie oznaczenia

Oznaczanie twardości ogólnej wody

Pobraną analizę rozcieńczyć w kolbie o pojemności 500 ml i dobrze wymieszać. Do erlenmajery odpipetować 50 ml roztworu. Dodać 10 ml buforu amonowego i szczyptę czerni eriochromowej T. Miareczkować mianowanym roztworem EDTA do zmiany zabarwienia z czerwono-fioletowego na niebieski (utrzymującego się przez 2 - 3 minuty).

Twardość ogólną T_{og} obliczyć według wzoru:
$$T_{og} = C_{EDTA} \cdot V_{EDTA} \cdot 56,08 \cdot 2 \quad [^{\circ}N]$$

gdzie: C_{EDTA} – stężenie roztworu EDTA [mol/dm³]

V_{EDTA} – objętość roztworu EDTA [cm³]

Za wynik końcowy oznaczenia należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników różniących się między sobą nie więcej niż 1[°]N.

Oznaczanie twardości wapniowej wody

Pobrać do erlenmajery 50 ml analizy. Dodać 5 ml 2 mol/l NaOH i szczyptę kalcesu (bezpośrednio przed miareczkowaniem). Miareczkować mianowanym roztworem EDTA do zmiany zabarwienia z różowego na niebieski.

Obliczyć twardość wapniową T_{Ca} według wzoru: $T_{Ca} = C_{EDTA} \cdot V_{EDTA} \cdot 56,08 \cdot 2 \text{ [}^\circ\text{N]}$

gdzie: C_{EDTA} – stężenie roztworu EDTA [mol/dm³]

V_{EDTA} – objętość roztworu EDTA [cm³]

Za wynik końcowy oznaczenia należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników różniących się między sobą nie więcej niż 1[°]N. Otrzymane wyniki zamieścić w poniższej tabeli:

Oznaczanie twardości magnezowej wody

Twardość magnezową T_{Mg} obliczyć z różnicy: $T_{Mg} = T_{og} - T_{Ca}$