

## Ćwiczenie 7 (studenci biologii i mikrobiologii)

### Kompleksometria

#### Oznaczanie jonów wapnia i magnezu obok siebie

##### Twardość wody

Pierwotnie przez określenie twardości wody rozumiano, że jest ona miarą właściwości wody uwidaczniającej się w zużywaniu mydła bez wytwarzania piany przy skłócaniu. Mydło jest wytrącane głównie przez jony wapniowe i magnezowe, powszechnie występujące w wodach naturalnych. Wytrącanie to, które można określić jako zużywanie mydła bez wytwarzania piany, może być również wywoływane przez jony innych wielowartościowych metali, jak glin(III), żelazo(III), mangan(II), stront(II) i cynk(II), oraz przez kationy wodorowe. Obecność w wodzie bardzo dużych ilości chlorków (nawet w postaci chlorku sodowego) również uniemożliwia powstawanie piany. Ze względu na to, że w wodach naturalnych zwykle występuje znaczna przewaga ilościowa jonów wapniowych i magnezowych w stosunku do wszystkich pozostałych wymienionych powyżej, za twardość wody uważa się cechę wody, która określa ogólną zawartość w niej jedynie jonów wapniowych i magnezowych. Ich stężenie wyraża się w mmol/dm<sup>3</sup> (mmol/L) lub w stopniach twardości. Jeżeli w wodzie obecne są w znacznych ilościach inne jony metali wywołujących twardość, powinny one również być uwzględnione. Twardość wody wyraża się w stopniach twardości, przeliczając sumaryczną zawartość wapnia i magnezu na zawartość CaO lub CaCO<sub>3</sub>. Dla przykładu: 1° twardości niemiecki odpowiada zawartości 10 mg CaO w 1 litrze wody, a 1° twardości francuski odpowiada zawartości 10 mg CaCO<sub>3</sub> w 1 litrze wody. Twardość wody wyrażoną w stopniach niemieckich ( $x$ ) oblicza się więc następująco:

$$x = \frac{c_{\text{EDTA}} \cdot v_{\text{EDTA}} \cdot M_{\text{CaO}} \cdot 1000}{v_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10}$$

gdzie  $v_{\text{EDTA}}$  (objętość EDTA potrzebna na zmiareczkowanie sumarycznej ilości wapnia i magnezu) i  $v_{\text{H}_2\text{O}}$  są wyrażone w mililitrach a  $M_{\text{CaO}}=56.08$  mg/mmol.

W ćwiczeniu przeprowadzanym na pracowni będziemy oznaczać zawartość jonów wapnia i magnezu na podstawie miareczkowania roztworem EDTA dwu jednakowych próbek w obecności dwóch różnych wskaźników. Pierwsze miareczkowanie mające na celu wyznaczenie sumarycznej zawartości obydwu badanych jonów prowadzi się w obecności czerni eriochromowej T przy pH = 10 (środowisko specjalnie przygotowanego buforu amonowego), która niezwiązana przez jony posiada zabarwienie niebieskie. Wskaźnik ten tworzy czerwono-fioletowe kompleksy zarówno z jonami wapnia, jak i magnezu, przy czym dużo trwalsze są kompleksy z jonami magnezu. Czerni eriochromowej T nie należy stosować do oznaczania samych jonów wapnia ze względu na zbyt słabe wiązanie tego jonu przez wskaźnik. W przypadku tego miareczkowania wykorzystuje się fakt, że jony magnezu wiązane są przez odczynnik miareczkujący EDTA dopiero po związaniu jonów wapnia (jony magnezu tworzą kompleks z EDTA o mniejszej wartości stałej tworzenia niż jony wapnia). Stąd też zmiana barwy wskaźnika pojawia się dopiero po odmiareczkowaniu zarówno jonów wapnia jak i magnezu.

Drugie miareczkowanie ma na celu oznaczenie samych jonów wapnia i wykonuje się je, miareczkując badaną próbkę mianowanym roztworem EDTA w obecności kalcesu przy pH = 12–13 (środowisko NaOH). Wskaźnik ten z jonami wapnia tworzy kompleks o zabarwieniu czerwono-fioletowym, zaś niezwiązany przybiera barwę niebieską. Obecne w roztworze jony Mg<sup>2+</sup> przy tak wysokim pH wytrącają się w postaci Mg(OH)<sub>2</sub>. Miareczkowanie prowadzimy jednak bez odsączenia osadu. Zawartość magnezu można więc obliczyć z różnicy wyników obu miareczkowań.

## Wykonanie oznaczenia

Zadanie do oznaczenia zawierające jony wapnia i magnezu rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości 100 mL i dokładnie wymieszać. Do kolby stożkowej przenieść pipetą jednomiarową 20 mL (lub 25 mL) otrzymanego roztworu, dodać 50 mL wody destylowanej, 25 mL buforu amonowego, szczyptę czerni eriochromowej T (roztartej ze stałym NaCl) i miareczkować mianowanym roztworem EDTA do zmiany zabarwienia z czerwono-fioletowej na niebieską. Pod koniec miareczkowanie prowadzić bardzo wolno (dodając niewielkie ilości EDTA i chwilę czekając).

Z objętości zużytego titranta obliczyć sumaryczną liczbę milimoli wapnia i magnezu w próbce ( $n_{(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})}$ ):

$$n_{(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})} = v \cdot c \text{ (mol)}$$

gdzie:  $v$  – objętość roztworu EDTA ( $\text{dm}^3$ ),

$c$  – stężenie roztworu EDTA ( $\text{mol}/\text{dm}^3$ ).

Do drugiej kolbki stożkowej odpipetować taką samą objętość analizowanego roztworu, dodać 10 mL 2-molowego (lub 5 mL 4-molowego) roztworu wodorotlenku sodu i rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości około 100 mL. Następnie dodać szczyptę kalcesu i miareczkować roztworem EDTA do zmiany barwy z czerwono-fioletowej na niebieską. Liczbę moli wapnia w zadaniu kontrolnym ( $n_{\text{Ca}}$ ) obliczamy ze wzoru:

$$n_{\text{Ca}^{2+}} = v \cdot c \text{ (mol)}$$

gdzie:  $v$  – objętość roztworu EDTA ( $\text{dm}^3$ ),

$c$  – stężenie roztworu EDTA ( $\text{mol}/\text{dm}^3$ ).

Zawartość wapnia ( $m_{\text{Ca}^{2+}}$ ) w zadaniu kontrolnym obliczamy ze wzoru:

$$m_{\text{Ca}^{2+}} = n_{\text{Ca}^{2+}} \cdot M_{\text{Ca}} \cdot w \text{ (g)}$$

gdzie:  $n_{\text{Ca}^{2+}}$  – liczba moli wapnia w miareczkowanym zadaniu (mol),

$M_{\text{Ca}}$  – masa molowa wapnia 40.08 g/mol,

$w$  – współmierność kolby z pipetą.

Zawartość magnezu w ( $m_{\text{Mg}^{2+}}$ ) w zadaniu kontrolnym obliczamy ze wzoru:

$$m_{\text{Mg}^{2+}} = (n_{(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})} - n_{\text{Ca}^{2+}}) \cdot M_{\text{Mg}} \cdot w \text{ (g)}$$

gdzie:  $n_{(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})}$  – liczba moli wapnia i magnezu w miareczkowanym zadaniu (mol),

$n_{\text{Ca}^{2+}}$  – liczba moli wapnia w miareczkowanym zadaniu (mol),

$M_{\text{Mg}}$  – masa molowa magnezu 24.32 g/mol,

$w$  – współmierność kolby z pipetą.

## Wyniki

Objętość titranta użyta przy miareczkowaniu wobec czerni eriochromowej  $v_1 = \dots\dots\dots$

Objętość titranta użyta przy miareczkowaniu wobec kalcesu  $v_2 = \dots\dots\dots$

masa jonów  $\text{Mg}^{2+}$   $m = \dots\dots\dots$

sumaryczna masa jonów  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{Ca}^{2+}$   $m = \dots\dots\dots$

masa jonów  $\text{Ca}^{2+}$   $m = \dots\dots\dots$

Zaliczenie – data i podpis prowadzącego  $\dots\dots\dots$