

# KOMPLEKSOMETRIA – OZNACZANIE WŁAŚCIWOŚCI WODY

## Cel ćwiczenia

Poznanie wybranych metod oznaczania właściwości fizykochemicznych wody.

## Zakres wymaganych wiadomości

1. Własności fizykochemiczne wody.
2. Równanie Nernsta, SEM ogniwi.
3. Zasadowość, kwasowość, twardość wody – definicje, oznaczenia, zastosowanie.
4. Związki kompleksowe - nomenklatura
5. Kompleksometria

## 1.1. Podstawy teoretyczne

Woda stanowi najważniejszy składnik materii zawierający rozpuszczalne sole, substancje organiczne i gazy. Przy określonych parametrach stanu woda wyróżnia się spośród innych substancji odmiennością właściwości fizykochemicznych, co wpływa w decydujący sposób na naturę świata fizycznego i biologicznego. W każdej dziedzinie życia znajomość właściwości fizykochemicznych wody jest niezmiernie istotna. Dotyczy to szeregu procesów technologicznych, a w tym metod oczyszczania, zmiękczenia, uzdatniania wody oraz gospodarki ściekowej. Zależnie od przeznaczenia w przemyśle wodzie stawiane są różne wymagania. Ogólnie przyjmuje się, że woda powinna być klarowna, bezbarwna, bezwonna, zawierająca jak najmniejsze ilości rozpuszczalnych soli, zwłaszcza wapniowych i magnezowych. Ze względu na różnorodność występujących w wodzie zanieczyszczeń tylko w nielicznych przypadkach wykonuje się pełną jej analizę. Zazwyczaj oznacza się składniki szkodliwe, których dopuszczalną zawartość w określonych dziedzinach przemysłu określają normy. Przeważnie każdy ze składników analizuje się bezpośrednio, wyznaczając kolejność oznaczenia na podstawie trwałości danej substancji rozpuszczonej w wodzie, jej podatności na utlenianie lub skłonność do rozkładu.

## Pobieranie próbek wody

Warunkiem uzyskania prawidłowych wyników analizy wody jest właściwe pobranie, w sposób odzwierciedlający skład wody w miejscu jej poboru. Próbka powinna być przeniesiona i przechowywana w warunkach wykluczających zmiany jej składu i właściwości.

## Potencjał oksydacyjno- redukcyjny

Większość reakcji chemicznych i biochemicznych w wodzie oraz ściekach to procesy utleniania i redukcji. Wielkością wskazującą na zdolności redukcyjno- utleniające wody jest jej potencjał redoks  $E_r$ , zależny od stosunku stężeń molowych form utlenionych i zredukowanych składników rozpuszczonych, opisany równaniem:

$$E_r = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[utl]}{[red]} \quad (1.1)$$

W celu zmierzenia potencjału redoks zestawia się ogniwo złożone z elektrody platynowej i elektrody odniesienia np. nasyconej elektrody kalomelowej  $Hg | Hg_2Cl_2 | KCl$  o potencjale 245,6 mV w temp. 20°C. W innej temperaturze jej potencjał wynosi:

$$E_k = 245,6 - 0,63 (t - 20) \text{ mV} \quad (1.2)$$

t- temperatura °C

$E_k$ - potencjał elektrody kalomelowej.

Elektrody po zanurzeniu do wody tworzą ogniwo: Pt |roztwór badany| elektroda kalomelowa o SEM wynoszącej:

$$E_{og} = E_r - E_k \quad (1.3)$$

$$E_r = E_{og} - E_k \quad (1.4)$$

Wielkość potencjału redoks wody  $E_r$  wskazuje na jej zdolność do inaktywacji wirusów i jest przydatna w procesie chlorowania wody. Stwierdzono, że przy  $E_r = 650 \text{ mV}$  inaktywacja wirusów zachodzi prawie natychmiast. Po dodatkowym oznaczeniu pH wody i wyrażeniu  $E_r$  w V można określić wykładnik rH wody według wzoru:

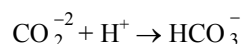
$$rH = \frac{E_r + 0,059 pH}{0,029}, t = 20^\circ\text{C} \quad (1.5)$$

Woda o  $rH < 15$  ma charakter redukujący dla  $15 < rH < 25$  nie wykazuje właściwości redukujących i utleniających, natomiast przy  $rH > 25$  posiada zdolność utleniania.

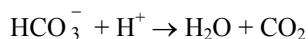
### Zasadowość i kwasowość wody

Zasadowość określa zdolność wody do zubożniania kwasów mineralnych i ma duże znaczenie przy ocenie wody do celów gospodarczych i technicznych. Oznaczenie zasadowości polega na określeniu zawartości obecnych w wodzie związków o charakterze alkalicznym. W wodach naturalnych występują przeważnie kwaśne węglany i węglany, w niektórych przypadkach wodorotlenki lub także w małych ilościach krzemiany, fosforany i borany. Są to zwykle sole wapnia i magnezu, a w niektórych wodach występują także węglany potasu i sodu. Zasadowość oznacza się przez miareczkowanie wody kwasem solnym wobec fenoloftaleiny do  $pH = 8,3$  (zasadowość wobec fenoloftaleiny), a następnie wobec oranżu metylowego do  $pH = 4,5$  (zasadowość ogólna). Zachodzą przy tym reakcje:

do pH 8,3



do pH 4,5



Kwasowość wody polega na jej zdolności do zubożniania zasad i może być wywołana obecnością wolnego kwasu węglowego lub ulegających hydrolizie soli silnych kwasów.

Czynniki wywołujące kwasowość mogą pochodzić z atmosfery ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ), z rolnictwa lub ścieków. Woda pochodząca z terenów bagiennych zawiera duże ilości kwasów humusowych i dwutlenku węgla.

Występowanie w wodzie kwasowości nie wyklucza jej zasadowości, jak to ma miejsce w przypadku twardej wody nasyconej  $\text{CO}_2$ . Duża kwasowość wody, zarówno pitnej jak i przemysłowej, jest niedopuszczalna z powodu skłonności do rozpuszczania szkodliwych dla zdrowia metali, a także występowania procesów korozji.

Oznaczenie kwasowości wody polega na jej miareczkowaniu za pomocą roztworu wodorotlenku sodu lub roztworu sody w obecności fenoloftaleiny.

### **Twardość wody**

Twardość wody powodowana jest głównie zawartością rozpuszczalnych soli wapnia i magnezu – jest to tzw. twardość ogólna lub całkowita  $T_c$ . Twardość całkowita  $T_c$  (ogólna) jest sumą twardości węglanowej (przemijającej)  $T_w$  i twardości niewęglanowej (stałej)  $T_{nw}$ .

$$T_c = T_w + T_{nw} \quad (1.6)$$

Twardość węglanowa (przemijająca)  $T_w$  spowodowana jest zawartością w wodzie rozpuszczalnych kwaśnych węglanów wapnia i magnezu  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  i  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ .

Twardość niewęglanową (stałą) wywołują inne (poza kwaśnymi węglanami) rozpuszczalne sole wapnia i magnezu, takie jak: siarczany, chlorki, azotany, krzemiany itp. Za jednostkę twardości wody przyjmuje się taką twardość jaką nadaje wodzie jeden milirównoważnik wapnia lub magnezu w 1 decymetrze sześciennym wody, to jest  $20,04 \text{ mg Ca}^{2+}/\text{dm}^3$ . Jednostkę oznacza się w skrócie  $1 \text{ mval}/\text{dm}^3$ . Często twardość wody wyraża się w postaci stopni. Stopień niemiecki  $1^\circ\text{N}$  odpowiada zawartości  $10 \text{ mg CaO}/\text{dm}^3$  bądź  $7,19 \text{ mg MgO}/\text{dm}^3$ .

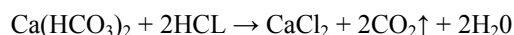
$$1 \text{ mval odpowiada } 2,8^\circ\text{N}$$

$$1^\circ\text{N odpowiada } 0,357 \text{ mval}$$

Stopień francuski  $1^\circ\text{Fr}$  odpowiada zawartości  $10 \text{ mg CaCO}_3/\text{dm}^3$ .

Stopień angielski  $1^\circ\text{Ang}$  odpowiada zawartości  $14,3 \text{ mg CaCO}_3/\text{dm}^3$ .

Twardość węglanową wody oznacza się miareczkując próbkę wody kwasem solnym wobec oranżu metylowego.



Twardość całkowitą wody oznacza się kompleksometrycznie miareczkując mianowanym roztworem wersenianu dwusodowego wobec wskaźnika czerni eriochromowej.

### **Kompleksometria**

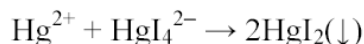
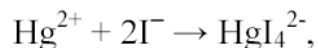
Podstawą metod kompleksometrycznych są reakcje kompleksowania różnego typu, w wyniku których powstają rozpuszczalne i słabo zdysocjowane kompleksy. W zależności od rodzaju tworzącego się kompleksu, miareczkowania kompleksometryczne można podzielić na takie, w których tworzą się kompleksy niechelatywne, utworzone przez ligandy jednofunkcyjne i kompleksy chelatywne, utworzone przez ligandy wielofunkcyjne (wielokleszczowe). W tym drugim przypadku stosuje się często określenie: miareczkowanie chelatometryczne.

Przykładem miareczkowania kompleksometrycznego niechelatometrycznego jest argentometryczne oznaczenie cyjanków oraz oznaczenia merkurymetryczne, np. w reakcji rtęci z jonami chlorkowymi powstaje słabo



zdysocjowany chlorek rtęci(II):

a z jonami jodkowymi powstaje najpierw rozpuszczalny kompleks:



który z nadmiarem jonów rtęci(II) tworzy trudno rozpuszczalny związek,  $\text{HgI}_2$ .

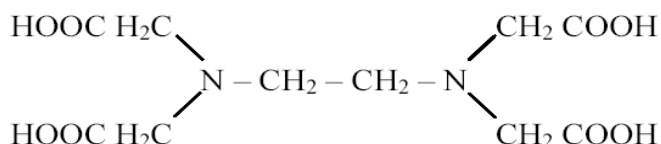
Pojawienie się tego związku (zmętnienie roztworu) wskazuje na przekroczenie punktu równoważności reakcji (miareczkowania).

Istotny rozwój kompleksometrii spowodowało odkrycie przez Schwarzenbacha, w latach 1945-1952, kompleksotwórczych właściwości kwasów aminopolikarboksylowych, których najczęściej stosowanym przedstawicielem jest kwas etylenodiaminotetraoctowy.

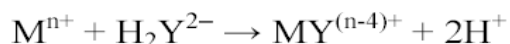
Kwas ten i jego sól dwusodowa są oznaczane skrótem EDTA, pochodzącym od angielskiej nazwy ethylenediaminetetraacetic acid.

EDTA reaguje z jonami metali w stosunku molowym 1:1, niezależnie od wartościowości jonu metalu. Sześć atomów ligandowych jednej cząsteczki kwasu etylenodiaminotetraoctowego (2 atomy azotu i 4 atomy tlenu) wysyca koordynacyjnie atom metalu. Kompleksy EDTA z metalami są bezbarwne lub barwne, jeżeli metal wchodzący w skład kompleksu ma właściwości chromoforowe (np. żelazo, chrom, miedź, nikiel).

Zastępując wzór kwasu etylenodiaminotetraoctowego

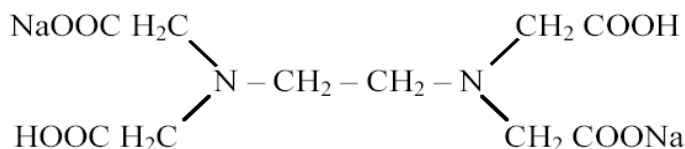


skrótom  $\text{H}_4\text{Y}$ , jego reakcję z jonami metali w środowisku obojętnym można napisać w postaci ogólnego



równania:

Podstawowym odczynnikiem (titrantem) w kompleksometrycznej analizie miareczkowej jest sól dwusodowa kwasu etylenodiaminotetraoctowego, etylenodiaminotetraoctan disodu, oznaczana podobnie jak sam kwas



skrótom EDTA. Sól ta jest znana pod nazwą kompleksonu III ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ ),

Kwas etylenodiaminotetraoctowy zwany kompleksonem II, w odróżnieniu od swej soli sodowej praktycznie nie rozpuszcza się w wodzie, dlatego jego zastosowanie jako titranta jest ograniczone.

W zależności od wartości pH, EDTA tworzy prawie ze wszystkimi jonami metali wielowartościowych trwałe, rozpuszczalne kompleksy chelatowe, w których stosunek  $\text{M} : \text{EDTA}$  wynosi 1:1. Dzięki wynalezieniu wielu barwnych wskaźników, umożliwiających wyznaczenie końca reakcji kompleksowania jonów podczas miareczkowania mianowanymi roztworami EDTA, kompleksometria znalazła zastosowanie do oznaczania wielu metali – w miareczkowaniu bezpośrednim i odwrotnym, oraz niemetalu – w miareczkowaniu pośrednim.

Mianowane roztwory EDTA można stosować w stężeniach od 0,1 M do 0,001 M, co umożliwi oznaczanie pierwiastków w szerokich granicach stężeń.

*Miareczkowanie bezpośrednie* polega na dodawaniu mianowanego roztworu EDTA do roztworu zawierającego badany kation oraz odpowiednie odczynniki maskujące i utrzymujące wartość pH na ustalonym poziomie przy czym do wyznaczenia punktu końcowego miareczkowania stosuje się metalowskażniki. W ten sposób oznacza się m.in. glin, żelazo(III), wapń, cer, magnez, cynk, kadm, miedź(II), nikiel, kobalt.

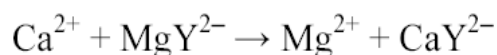
*Miareczkowanie odwrotne* stosuje się w przypadku, gdy jony oznaczanego metalu zbyt wolno ulegają kompleksowaniu lub gdy w roztworach o pH koniecznym do miareczkowania wytracają się one w postaci osadu. W takich przypadkach do miareczkowanego roztworu wprowadza się nadmiar mianowanego roztworu EDTA oraz odpowiedni roztwór buforowy i nadmiar odczynnika odmiareczkuje się mianowanym roztworem jonu metalu. Metodą tą oznacza się również metale, które tworzą trwałe kompleksy z EDTA, lecz nie reagują ze wskaźnikami (np. tal) lub takie kationy, które tworzą zbyt trwałe kompleksy ze wskaźnikami (takie jak kompleksy kobaltu, niklu i glinu z czernią eriochromową T).

*Miareczkowanie podstawieniowe* stosuje się w przypadku oznaczania jonów metali, które tworzą z EDTA kompleksy bardziej trwałe od np. kompleksu magnezu z EDTA.

Przykładem tego typu miareczkowania jest oznaczanie wapnia wobec czerni eriochromowej.

Jeżeli do analizowanego roztworu doda się kompleksu Mg-EDTA, w wyniku reakcji wymiany uwalnia się ilość jonów magnezu równoważna ilości oznaczanego kationu.

Uwolnione jony magnezu miareczkuje się bezpośrednio mianowanym roztworem EDTA, przy czym zachodzi następująca reakcja wymiany:



*Pośrednie oznaczanie anionów* polega na tym, że oznaczany anion strąca się roztworem odpowiedniego kationu, o znanym stężeniu, dodanego w ściśle określonej objętości. Nadmiar użytego roztworu kationu w przesączu po oddzieleniu osadu odmiareczkuje się mianowanym roztworem EDTA. W ten sposób oznacza się na przykład

siarczany, stosując do ich strącania roztwór chlorku baru.

## **Oznaczenie żelaza w wodzie**

Związki żelaza występujące w wodach powierzchniowych i podziemnych mogą pochodzić z gruntów, ścieków przemysłowych, wód kopalnianych, rur i zbiorników, najczęściej są to  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{FeCO}_3$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  i  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Żelazo w wodzie może występować w postaci rozpuszczonej, koloidalnej, lub jako zawiesina. Może też tworzyć związki kompleksowe z substancjami organicznymi zawartymi w wodzie. Żelazo w wodzie oznacza się spektrofotometrycznie metodą rodankową .

## **1.2. Przebieg ćwiczenia**

### **1.2.1. Oznaczanie potencjału redoks wody**

Do małej zlewki wlać badaną wodę, zanurzyć elektrody: platynową i kalomelową (uprzednio podłączone do pehametru). Na skali pehametru odczytać wartość SEM zestawionego ogniwa ( $E_{og}$ ). Zmierzyć temperaturę wody. Potencjał redoks obliczyć ze wzoru:

$$E_r = E_{og} + 245,6 \text{ mV} - 0,63(t - 20) \text{ mV} \quad (1.7)$$

$E_r$  - potencjał redoks wody [mV]

$E_{og}$  - wynik pomiaru SEM [mV]

t - temperatura wody [°C]

Za pomocą elektrody uniwersalnej (szklano-kalomelowej) dokonać pomiaru pH wody i obliczyć rH dla badanej wody ze wzoru ( 1.5).

### 1.2.2. Oznaczenie zasadowości i kwasowości

Do trzech kolbek stożkowych o pojemności 250 cm<sup>3</sup> odmierzyć po 100 cm<sup>3</sup> wody i dodać po 4 krople roztworu fenoloftaleiny. Jeżeli woda zabarwi się na kolor czerwony, należy ją zmiareczkować 0,1M HCl do odbarwienia i ilość zużytych centymetrów sześciennych przyjąć jako podstawę do obliczenia zasadowości wobec fenoloftaleiny. Do tej samej próbki dodać 3 krople oranżu metylowego i miareczkować 0,1M HCl do pierwszej wyraźnej zmiany zabarwienia z żółtej na pomarańczową. Całkowita ilość centymetrów sześciennych kwasu solnego zużytego do miareczkowania próbki wobec fenoloftaleiny i oranżu metylowego oznacza się  $V_m$  i przyjmuje się jako zasadowość ogólną.

$$Z = \frac{V_m \cdot 100}{V} \text{ mval} / \text{dm}^3 \quad (1.8)$$

$Z_m$  – zasadowość ogólna

$V_m$  - ilość centymetrów sześciennych 0,1 M HCL zużyta na miareczkowanie próbki wody wobec fenoloftaleiny i oranżu metylowego

$V$  - objętość próbki wody wobec wzięta do oznaczenia

Zasadowość wody  $Z_p$  wobec fenoloftaleiny do pH 8,3.

$$Z_p = \frac{V_p \cdot 100}{V} \text{ mval} / \text{dm}^3 \quad (1.9)$$

$V_p$  - ilość centymetrów sześciennych 0,1 M HCL zużytego na miareczkowanie próbki wody wobec fenoloftaleiny do pH 8,3,

$V$  - objętość próbki wody wzięta do oznaczenia, cm<sup>3</sup>.

Do trzech kolbek stożkowych odmierzyć po 100 cm<sup>3</sup> wody badanej, dodać 3 krople roztworu oranżu metylowego i miareczkować roztworem 0,1 M NaOH do uzyskania pierwszej zmiany barwy roztworu próbki badanej.

Obliczyć kwasowość wg wzoru:

$$X_m = \frac{V_m \cdot 100}{V} \text{ mval} / \text{dm}^3 \quad (1.10)$$

$X_m$  - kwasowość mineralna,

$V_m$  - ilość roztworu w cm<sup>3</sup> 0,1 M NaOH zużyta na miareczkowanie próbki wody wobec oranżu metylowego,

$V$  - objętość próbki wody wzięta do oznaczenia, cm<sup>3</sup>.

### 1.2.3. Oznaczenie twardości węglanowej i całkowitej

Odmierzyć po 100 cm<sup>3</sup> badanej wody do 3 kolbek stożkowych dodać 2-3 krople roztworu oranżu metylowego i miareczkować 0,1 M roztworem HCL do zmiany barwy wskaźnika z żółtej na pomarańczową. Liczba mililitrów 0,1 M HCL zużytego do zmiareczkowania 100 cm<sup>3</sup> wody daje twardość węglanową w mval. Twardość węglanowa w stopniach niemieckich twardości °N wynosi

$$T_w = 2,8 \cdot X. [^\circ N] \quad (1.11)$$

gdzie:

X - ilość  $\text{cm}^3$  0,1 M HCL zużytego do miareczkowania.

Odmierzyć po  $100 \text{ cm}^3$  badanej wody do 3 kolbek stożkowych, dodać  $2,5 \text{ cm}^3$  buforu (pH =10), 2-3 krople czerni eriochromowej i miareczkować 0,05 M roztworem wersenianu dwusodowego do zmiany barwy roztworu z fioletowego na niebieski.

$$T_{wc} = V \cdot M \cdot 56,08, [^\circ N] \quad (1.12)$$

gdzie:

V - objętość wersenianu sodowego w  $\text{cm}^3$ ,

M - stężenie molowe wersenianu sodowego,

56,08 - milimol Ca (mg).

### Opracowanie wyników

1. Wykonać obliczenia według podanych wzorów.
2. Na podstawie wskazanych wyników przedstawić krótką charakterystykę badanej wody.

Rodzaje wody uwzględniające jej całkowitą twardość:

- bardzo miękka      od  $0^\circ - 4^\circ N$
- miękka              od  $4^\circ - 8^\circ N$
- średnio twarda      od  $8^\circ - 12^\circ N$
- dość twarda        od  $12^\circ - 18^\circ N$
- twarda                od  $18^\circ - 30^\circ N$
- bardzo twarda      powyżej  $30^\circ N$

### Literatura

1. Dąbrowska L. i inni, red. Marta Janosz-Rajczyk : Ćwiczenia laboratoryjne z technologii wody , Częstochowa : Wydawnictwa Politechniki Częstochowskiej, 2003
2. Gomółka B. Gomółka E. Ćwiczenia laboratoryjne z chemii wody ,Wrocław : Politechnika Wrocławska, 1998
3. Sawiniak W. Sobczyk M. Piegsa J. Laboratorium z technologii wody, wyd.2, Gliwice,Politechnika Śląska, 1993
4. Wytyczne WHO dotyczące jakości wody do picia / tł. z ang. - Wyd. 2. - Warszawa : Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych, 1998
5. Stańda J. Woda dla kotłów parowych i obiegów chłodzących siłowni ciepłych, Wyd. 2 popr.. - Warszawa : Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1995
6. [http://www.chemia.uj.edu.pl/chemanal/dydaktyka/analitycznaI\\_pliki/kompleks.pdf](http://www.chemia.uj.edu.pl/chemanal/dydaktyka/analitycznaI_pliki/kompleks.pdf)
7. [http://www.thorn.neostrada.pl/index/chem/pdf/budowa\\_atomu.pdf](http://www.thorn.neostrada.pl/index/chem/pdf/budowa_atomu.pdf)