

## Chemiczne metody analizy ilościowej (laboratorium)

### Kompleksometria

#### 22. Przygotowanie roztworu EDTA o stężeniu 0,02 mol/l

Wersenian sodu (*EDTA*,  $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ ) krystalizuje z dwoma cząsteczkami wody. Można go otrzymać w bardzo czystej postaci, nie jest higroskopijny (w odróżnieniu od soli bezwodnej) oraz posiada dużą masę molową. Spełnia więc warunki stawiane substancjom podstawowym i jego mianowane roztwory można przyrządzać bezpośrednio z dokładnej odważki soli.

Jeśli nie dysponuje się dostatecznie czystym odczynnikiem (cz.d.a.), to roztwory *EDTA* nastawia się na roztwory wzorcowe jonów metali, np. magnezu czy cynku.

Roztwory *EDTA* są w zasadzie trwałe. Przechowywane jednak przez długi czas w szklanych naczyniach mogą zmienić miano wskutek wymywania się ze szkła wapnia i magnezu. Jest to szczególnie ważne w przypadku bardzo rozcieńczonych roztworów. Należy je wtedy przechowywać w naczyniach polietylenowych.

Dzięki bardzo dużej czułości wskaźników kompleksometrycznych (ich kompleksy z jonami metali są intensywnie zabarwione i są dostrzegalne gołym okiem w zakresie stężeń od  $10^{-6}$  do  $10^{-7}$  mol/l) możliwe jest miareczkowanie bardzo rozcieńczonymi roztworami *EDTA* (nawet o stężeniu 0,001 mol/l) i oznaczanie niewielkich zawartości jonów metali. W naszym laboratorium stosuje się roztwory *EDTA* o stężeniu 0,02 mol/l.

W celu przygotowania 0,5 l roztworu *EDTA* o stężeniu około 0,02 mol/l należy przygotować dokładną odważkę dwuwodnej soli (o czystości cz.d.a.) mieszczącą się w przedziale około 3,6 - 3,8 g. Tego rzędu odważkę (odważoną na wadze analitycznej z dokładnością do 0,1 mg) przenosi się ilościowo do kolby miarowej o pojemności 0,5 l i uzupełnia wodą destylowaną do kreski miarowej. Dokładne stężenie w ten sposób przygotowanego roztworu ( $c_{EDTA}$ ) oblicza się ze wzoru:

$$c_{EDTA} = \frac{m_{EDTA}}{M_{EDTA} \cdot v} \quad [\text{mol/l}]$$

gdzie

$m_{EDTA}$  - masa odważki *EDTA* [g]

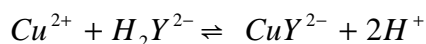
$M_{EDTA} = 372,24$  g/mol

$v$  - objętość roztworu (pojemność kolby miarowej - 0,5 l)

Odczynnik	Rodzaj zagrożenia
EDTA (stały)	Zgodnie z rozporządzeniem (WE) 1272/2008 związek nie jest substancją niebezpieczną.
EDTA (roztwór 0,02 mol/l)	Zgodnie z rozporządzeniem (WE) 1272/2008 związek nie jest substancją niebezpieczną.

### 23. Oznaczanie miedzi(II)

Miedź oznacza się miareczkując bezpośrednio (w środowisku amoniakalnym) roztworem *EDTA* wobec mureksydu jako wskaźnika. Oznaczeniu przeszkadzają jony niklu, kobaltu, cynku, kadmu i manganu. Nie przeszkadzają jony metali ziem alkalicznych i glinu. Reakcja przebiega zgodnie z równaniem:



Kompleksy mureksydu z miedzią są pomarańczowe, sam mureksyd w środowisku amoniakalnym ma barwę fioletową.

#### Wykonanie oznaczenia

Roztwór zadania kontrolnego w kolbie miarowej uzupełnić wodą destylowaną do kreski miarowej i dokładnie wymieszać. Do trzech kolb stożkowych o pojemności 250 ml odpipetować po 20 (lub 25) ml roztworu i rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości około 100 ml.

Następnie dodawać kroplami 3-molowy roztwór amoniaku aż do rozpuszczenia się powstałego początkowo osadu wodorotlenku miedzi (klarowny roztwór ma wtedy barwę intensywnie niebieską).

Dodać szczyptę mieszaniny mureksydu rozartego z solą. Po dodaniu wskaźnika do niebieskiego roztworu zawierającego jony miedzi jego barwa zmienia się na brudnożółtą. Miareczkować mianowanym roztworem *EDTA* do pojawienia się fioletowego zabarwienia roztworu.

Zawartość miedzi w zadaniu kontrolnym ( $m_{\text{Cu}}$ ) obliczyć ze wzoru:

$$m_{\text{Cu}} = c_{\text{EDTA}} \cdot v_{\text{EDTA}} \cdot M_{\text{Cu}} \cdot w \quad [\text{g}]$$

gdzie

$c_{\text{EDTA}}$  - stężenie roztworu *EDTA* [mol/l]

$v_{\text{EDTA}}$  - średnia (z trzech próbek) objętość roztworu *EDTA* [l]

$M_{\text{Cu}} = 63,53$  g/mol

$w$  - współmierność kolby z pipetą

Odczynnik	Rodzaj zagrożenia
EDTA (roztwór 0,02 mol/l)	Zgodnie z rozporządzeniem (WE) 1272/2008 związek nie jest substancją niebezpieczną.
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (roztwór 0,02–0,1 mol/l)	Działa szkodliwie po połyknięciu. Działa drażniąco na skórę. Działa drażniąco na oczy. Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (roztwór 0,02–0,1 mol/l)	Może intensyfikować pożar; utleniacz.
$\text{NH}_3$ (woda amoniakalna, 2–3 mol/l)	Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu. Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne.

## 24. Oznaczanie wapnia i magnezu obok siebie

W naszym laboratorium oznacza się zawartość obu składników na podstawie miareczkowania roztworem *EDTA* dwu identycznych próbek roztworu z użyciem dwu różnych wskaźników.

Pierwsze miareczkowanie ma na celu oznaczenie sumarycznej zawartości jonów wapnia i magnezu; prowadzi się je wobec czerni eriochromowej T przy  $pH = 10$  (w środowisku buforu amonowego). Czern eriochromowa T tworzy czerwono-fioletowe kompleksy zarówno z jonami wapnia jak i magnezu, jednak trwałość kompleksów czerni z wapniem jest dużo mniejsza niż trwałość kompleksów czerni z magnezem. Wskaźnik ten można więc wykorzystać do oznaczania magnezu, ale nie wapnia. Ponieważ jednak magnez, który tworzy słabszy (mniej trwały) kompleks z *EDTA* niż wapń, nie jest miareczkowany do momentu, aż cały wapń zostanie związany w kompleks, dlatego wskaźnik jonów magnezu, jakim jest czern eriochromowa, może być stosowany w tym miareczkowaniu.

W drugim miareczkowaniu oznacza się tylko wapń miareczkując próbkę roztworem *EDTA* przy  $pH = 12 - 13$  (w środowisku *NaOH*) wobec kalcesu, który z jonami wapnia tworzy kompleks o barwie czerwono-fioletowej. Sam wskaźnik w takich warunkach ma barwę niebieską. Obecne w roztworze jony  $Mg^{2+}$  przy tak wysokim  $pH$  wytrącają się w postaci  $Mg(OH)_2$ . Miareczkowanie prowadzi się bez odsączania osadu. Zawartość magnezu można więc obliczyć z różnicy wyników obu miareczkowań.

Kompleksometryczne oznaczanie wapnia obok magnezu jest jednocześnie szybką i dokładną metodą oznaczania twardości wody, ponieważ twardość nadają wodzie głównie jony wapnia i magnezu. Miareczkowanie próbki wody o objętości  $v_{H_2O}$  roztworem *EDTA* wobec czerni eriochromowej T w środowisku buforu amonowego pozwala obliczyć sumaryczną ilość moli wapnia i magnezu:  $n_{EDTA} = c_{EDTA} \cdot v_{EDTA} = n_{Ca + Mg}$

Twardość wody wyraża się w stopniach twardości, przeliczając sumaryczną zawartość wapnia i magnezu na zawartość *CaO* lub  $CaCO_3$ . I tak na przykład 1° twardości niemiecki odpowiada zawartości 10 mg *CaO* w 1 litrze wody a 1° twardości francuski odpowiada zawartości 10 mg  $CaCO_3$  w 1 litrze wody.

Twardość wody wyrażoną w stopniach niemieckich ( $x$ ) oblicza się więc następująco:

$$x = \frac{c_{EDTA} \cdot v_{EDTA} \cdot M_{CaO} \cdot 1000}{v_{H_2O} \cdot 10}$$

gdzie objętości  $v_{EDTA}$  i  $v_{H_2O}$  są wyrażone w mililitrach a  $M_{CaO} = 56,08$  mg/mmol.

## Wykonanie oznaczenia

Zadanie kontrolne zawierające wapń i magnez rozcieńczyć w kolbie miarowej do kreski i dokładnie wymieszać. Do kolby stożkowej odpipetować 20 (lub 25) ml roztworu, dodać 50 ml wody destylowanej, 25 ml buforu amonowego, szczyptę czerni eriochromowej T (utartej ze stałym  $NaCl$ ) i miareczkować roztworem  $EDTA$  do zmiany barwy z czerwono-fioletowej na niebieską. Pod koniec miareczkowanie prowadzić bardzo powoli. Na podstawie tego miareczkowania można obliczyć tylko sumaryczną zawartość wapnia i magnezu w molach ( $n_{Ca+Mg} = c_{EDTA} \cdot v_{EDTA (czerni)}$ )

Do drugiej kolby stożkowej odpipetować taką samą objętość analizowanego roztworu, dodać 10 ml 2-molowego  $NaOH$  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.

Oba miareczkowania powtórzyć co najmniej dwukrotnie.

Zawartość wapnia ( $m_{Ca}$ ) w zadaniu kontrolnym obliczyć ze wzoru:

$$m_{Ca} = c_{EDTA} \cdot v_{EDTA (kalces)} \cdot M_{Ca} \cdot w \quad [g]$$

gdzie

$c_{EDTA}$  - stężenie roztworu  $EDTA$  [mol/l]

$v_{EDTA (kalces)}$  - objętość roztworu  $EDTA$  zużyta na miareczkowanie wobec kalcesu [l]

$M_{Ca} = 40,08$  g/mol

$w$  - współmierność kolby z pipetą

Zawartość magnezu ( $m_{Mg}$ ) w zadaniu kontrolnym obliczyć ze wzoru:

$$m_{Mg} = c_{EDTA} \cdot (v_{EDTA (czerni)} - v_{EDTA (kalces)}) \cdot M_{Mg} \cdot w \quad [g]$$

gdzie

$c_{EDTA}$  - stężenie roztworu  $EDTA$  [mol/l]

$v_{EDTA (czerni)}$  - objętość roztworu  $EDTA$  zużyta na miareczkowanie wobec czerni eriochromowej T ( $Mg^{2+} + Ca^{2+}$ ) [l]

$v_{EDTA (kalces)}$  - objętość roztworu  $EDTA$  zużyta na miareczkowanie wobec kalcesu ( $Ca^{2+}$ ) [l]

$M_{Mg} = 24,32$  g/mol

$w$  - współmierność kolby z pipetą

Odczynnik	Rodzaj zagrożenia
EDTA (roztwór 0,02 mol/l)	Zgodnie z rozporządzeniem (WE) 1272/2008 związek nie jest substancją niebezpieczną.
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (roztwór 0,02–0,1 mol/l)	Może intensyfikować pożar; utleniacz.
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (roztwór 0,02–0,1 mol/l)	Zgodnie z rozporządzeniem (WE) 1272/2008 związek nie jest substancją niebezpieczną.
NaOH (roztwór 2–3 mol/l)	Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu.
Bufor amonowy (NH <sub>3</sub> <sub>aq</sub> + NH <sub>4</sub> Cl)	Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu. Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne. Działa szkodliwie po połknięciu. Działa drażniąco na oczy.

## 25. Przygotowanie i nastawianie miana roztworu $BaCl_2 + MgCl_2$ na mianowany roztwór *EDTA*

W celu przygotowania 0,5 l roztworu  $BaCl_2$  o stężeniu około 0,02 mol/l i  $MgCl_2$  o stężeniu około 0,01 mol/l (taki stosunek stężeń zapewnia wyraźną zmianę barwy wskaźnika w punkcie końcowym miareczkowania) należy odważyć do zlewki na wadze technicznej 2,5 g  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  i 1,0 g  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  i rozpuścić w wodzie, rozcieńczając do objętości 0,5 l.

Aby ustalić miano tego roztworu należy odpipetować do trzech kolbek stożkowych po 20 (lub 25 ml) roztworu, dodać 100 ml wody i 25 ml buforu amonowego i miareczkować mianowanym roztworem *EDTA* wobec czerni eriochromowej T jako wskaźnika do zmiany barwy z czerwono-fioletowej na niebieską.

Stężenie nastawianego roztworu  $BaCl_2 + MgCl_2$  ( $c_{BaCl_2+MgCl_2}$ ) obliczyć ze wzoru:

$$c_{BaCl_2+MgCl_2} = \frac{c_{EDTA} \cdot v_{EDTA}}{v_{BaCl_2+MgCl_2}} \text{ [mol/l]}$$

gdzie

$c_{EDTA}$  - stężenie mianowanego roztworu *EDTA* [mol/l]

$v_{EDTA}$  - średnia (z trzech miareczkowań) objętość roztworu *EDTA* [l]

$v_{BaCl_2+MgCl_2}$  - objętość (odmierzona dokładnie z biurety) roztworu  $BaCl_2 + MgCl_2$  [l]

Odczynnik	Rodzaj zagrożenia
EDTA (roztwór 0,02 mol/l)	Zgodnie z rozporządzeniem (WE) 1272/2008 związek nie jest substancją niebezpieczną.
$BaCl_2$ (stały)	Działa toksycznie po połknięciu. Działa szkodliwie w następstwie wdychania.
$BaCl_2$ (roztwór 0,02–0,1 mol/l)	Działa toksycznie po połknięciu. Działa szkodliwie w następstwie wdychania.
$MgCl_2$ (stały)	Zgodnie z rozporządzeniem (WE) 1272/2008 związek nie jest substancją niebezpieczną.
$MgCl_2$ (roztwór 0,02–0,1 mol/l)	Zgodnie z rozporządzeniem (WE) 1272/2008 związek nie jest substancją niebezpieczną.
Bufor amonowy ( $NH_{3aq} + NH_4Cl$ )	Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu. Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne. Działa szkodliwie po połknięciu. Działa drażniąco na oczy.



## 26. Pośrednie oznaczanie siarczanów(VI)

Oznaczanie siarczanów jest przykładem kompleksometrycznego oznaczania anionów metodą pośrednią. Pośrednie oznaczanie anionów polega na strąceniu oznaczanego anionu znaną ilością mianowanego roztworu odpowiedniego kationu, oddzieleniu osadu i kompleksometrycznym odmiareczkowaniu nadmiaru użytego kationu. Można też oznaczony anion strącić, odsączyć a następnie rozpuścić osad i odmiareczkować kompleksometrycznie równoważną oznaczanemu anionowi ilość kationu. Jeszcze inny sposób oznaczania polega na strąceniu anionu, rozpuszczeniu osadu w znanej ilości mianowanego roztworu wersenianu i odmiareczkowaniu nadmiaru wolnego wersenianu mianowanym roztworem soli metalu tworzącego z wersenianem mniej trwałe kompleks niż kompleks wersenianu z kationem strącającym oznaczany anion.

W naszym laboratorium oznaczenie siarczanów wykonuje się wytrącając siarczan(VI) baru znaną ilością mianowanego roztworu chlorku baru, którego nadmiar odmiareczkuje się mianowanym roztworem wersenianu sodu wobec czerni eriochromowej T jako wskaźnika. Aby zmiana barwy wskaźnika w punkcie końcowym miareczkowania była wyraźna, w roztworze musi być obecny również magnez. Dlatego dodawany mianowany roztwór chlorku baru zawiera również chlorek magnezu.

### Wykonanie oznaczenia

Zadanie kontrolne dopełnić w kolbie wodą destylowaną do kreski miarowej i dokładnie wymieszać. Do trzech kolb stożkowych odpipetować po 20 (lub 25) ml roztworu, rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości około 100 ml, dodać 5 ml roztworu  $HCl$  o stężeniu 2 mol/l i ogrzewać do wrzenia. Do gorącego roztworu dodać 25 ml mianowanego roztworu  $BaCl_2 + MgCl_2$  (roztwór mianowany należy dodawać z biurety albo za pomocą pipety jednomiarowej o pojemności 25 ml). Po ostygnięciu roztworu dodać 25 ml roztworu buforu amonowego, szczyptę czerni eriochromowej T i miareczkować mianowanym roztworem  $EDTA$  do zmiany barwy z fioletowej na niebieską. Odsączanie osadu przed miareczkowaniem nie jest konieczne.

Zawartość siarczanów ( $m_{SO_4^{2-}}$ ) w zadaniu kontrolnym obliczyć ze wzoru:

$$m_{SO_4^{2-}} = (c_{BaCl_2+MgCl_2} \cdot v_{BaCl_2+MgCl_2} - c_{EDTA} \cdot v_{EDTA}) \cdot M_{SO_4^{2-}} \cdot w \quad [g]$$

gdzie

$c_{BaCl_2+MgCl_2}$  - stężenie mianowanego roztworu  $BaCl_2 + MgCl_2$  [mol/l]

$v_{BaCl_2+MgCl_2}$  - objętość (odmierzona dokładnie z biurety) roztworu  $BaCl_2 + MgCl_2$  [l]

$c_{EDTA}$  - stężenie mianowanego roztworu  $EDTA$  [mol/l]

$v_{EDTA}$  - średnia (z trzech miareczkowań) objętość roztworu  $EDTA$  [l]

$M_{SO_4^{2-}} = 96,07$  g/mol

$w$  - współmierność kolby z pipetą

Odczynnik	Rodzaj zagrożenia
EDTA (roztwór 0,02 mol/l)	Zgodnie z rozporządzeniem (WE) 1272/2008 związek nie jest substancją niebezpieczną.
BaCl <sub>2</sub> (roztwór 0,02–0,1 mol/l)	Działa toksycznie po połknięciu. Działa szkodliwie w następstwie wdychania.
MgCl <sub>2</sub> (roztwór 0,02–0,1 mol/l)	Zgodnie z rozporządzeniem (WE) 1272/2008 związek nie jest substancją niebezpieczną.
Bufor amonowy (NH <sub>3</sub> aq + NH <sub>4</sub> Cl)	Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu. Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne. Działa szkodliwie po połknięciu. Działa drażniąco na oczy.
HCl (roztwór 2 mol/l)	Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu. Może powodować podrażnienie dróg oddechowych.
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (roztwór 0,1 mol/l)	Zgodnie z rozporządzeniem (WE) 1272/2008 związek nie jest substancją niebezpieczną.

