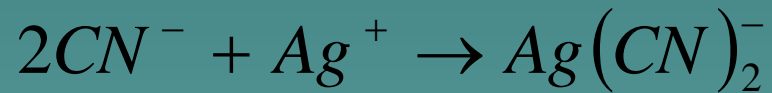
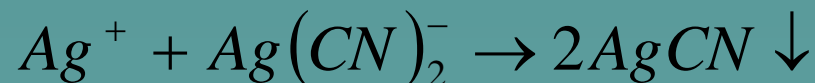


# MIARECZKOWE METODY KOMPLEKSOMETRYCZNE

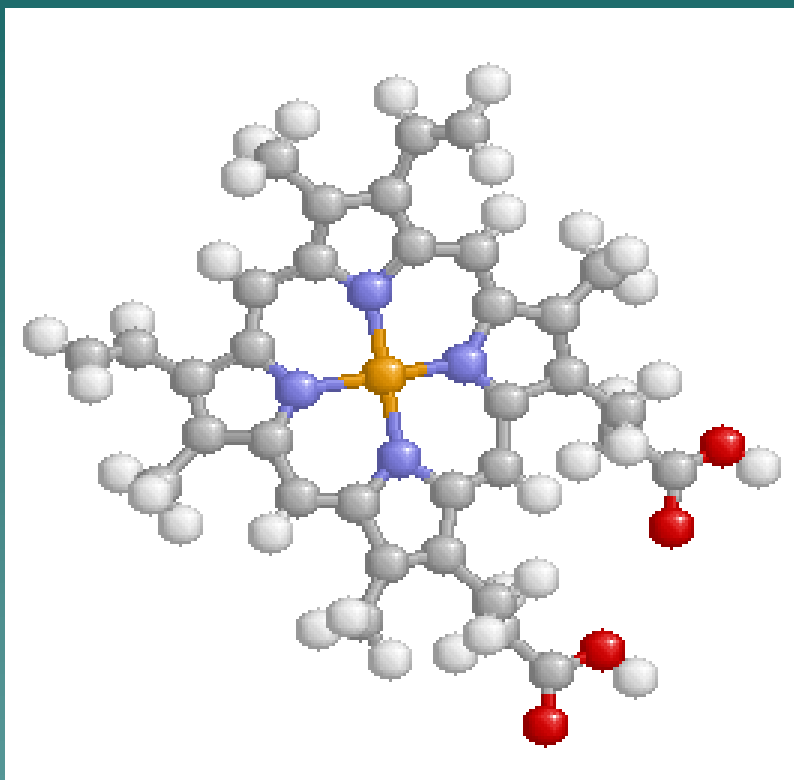
- Kompleksometria - dział analizy objętościowej wykorzystujący powstawanie kompleksów.
- Cechy kompleksów: trwałe, trudno dysocjujące, dobrze rozpuszczalne w wodzie
- Pierwsze oznaczenie metodę kompleksometryczną: Liebig w 1851 roku, zastosował do oznaczania cyjanków miareczkując je roztworem azotanu (V) srebra (I):



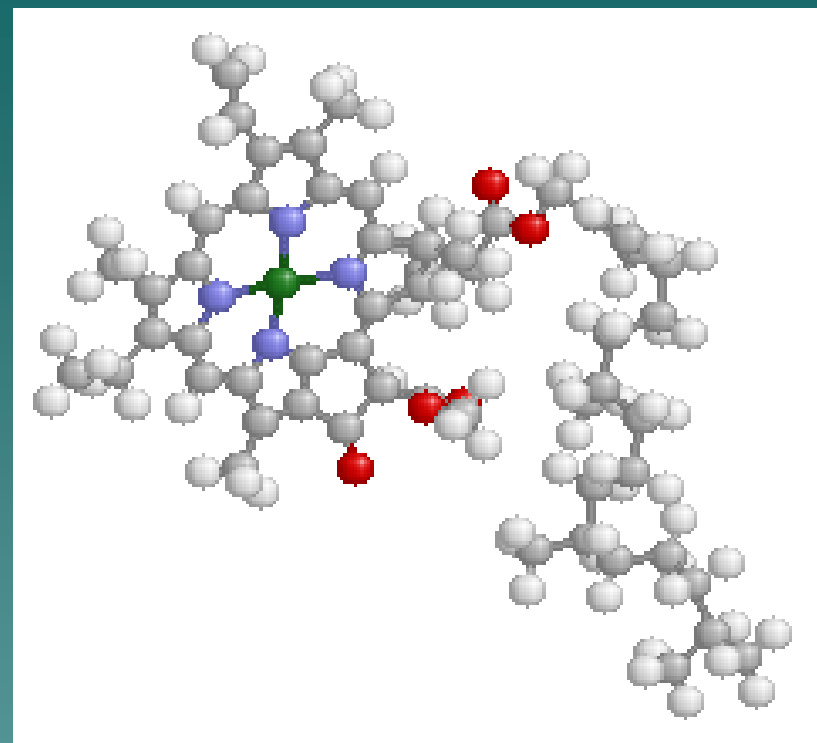
Koniec miareczkowania następuje w momencie pojawienia się trudno rozpuszczalnego cyjanku srebra:



# Analiza ilościowa miareczkowanie kompleksometryczne



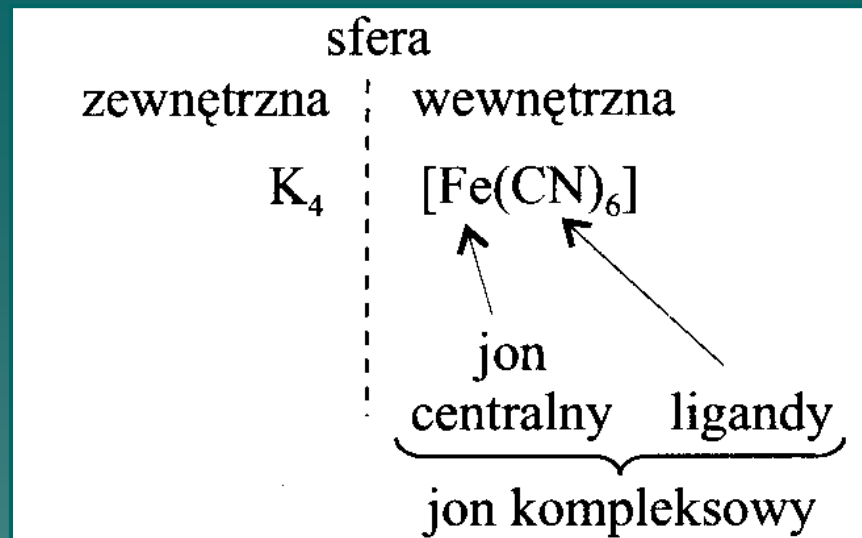
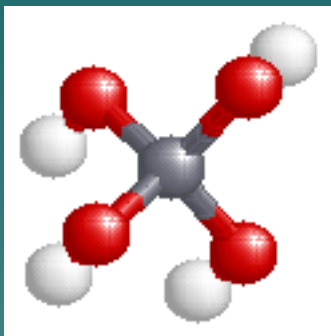
**Hem – kompleks zawierający żelazo w połączeniu z układem białkowym**



**Chlorophyl a – kompleks zawierający magnez – zielony barwnik roślinny – swą barwę rośliny zawdzięczają pochłanianiu przez chlorofil promienie czerwonych oraz pomarańczowych.**

# Analiza ilościowa miareczkowanie kompleksometryczne

## Przypomnienie ZWIĄZKI KOMPLEKSOWE



Ligand	Przykład jonu kompleksowego	Liczba koordynacyjna	Rozmieszczenie w przestrzeni
<b>Cząsteczki obojętne</b>			
$\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	2	układ liniowy
	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	4	tetraedr
	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	4	kwadrat płaski
	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	6	oktaedr
<b>Jony ujemne</b>			
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	2	układ liniowy
$\text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{I}^-$	$[\text{AlF}_6]^{3-}$	6	oktaedr
$\text{CN}^-$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	6	oktaedr
<b>Mieszane</b>	$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$	6	oktaedr

# Analiza ilościowa miareczkowanie kompleksometryczne

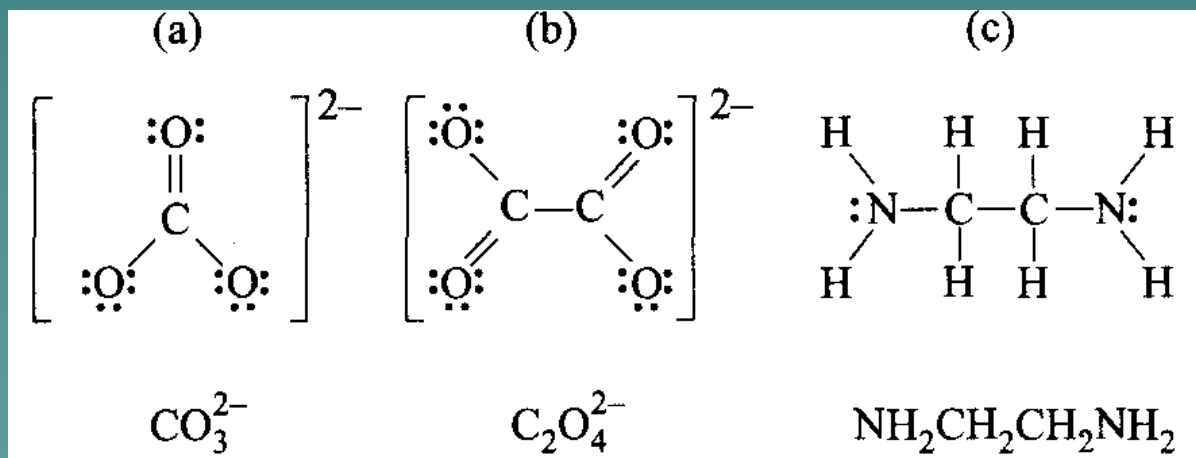
## Przypomnienie ZWIĄZKI KOMPLEKSOWE

## Chelaty



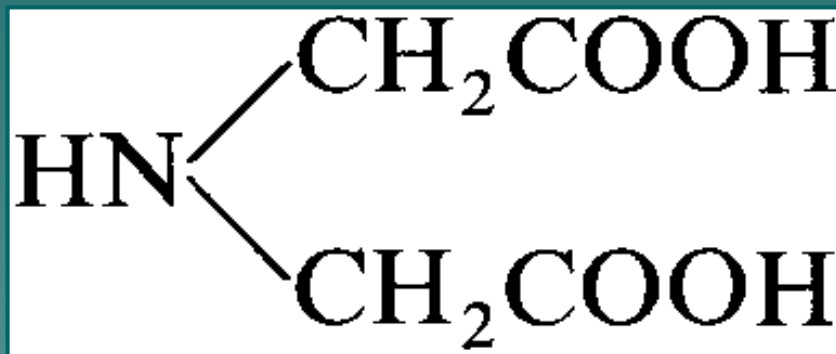
Przykłady ligandów, które mogą być donorami dwóch par elektronowych:

- a) jon węglanowy
- b) jon szczawianowy
- c) etylenodiamina



## KOMPLEKSONY - chelaty o zastosowaniach analitycznych

- Trwałe, pięciocłonowe kompleksy chelatowe utworzone przez pochodne kwasu iminodioctowego:



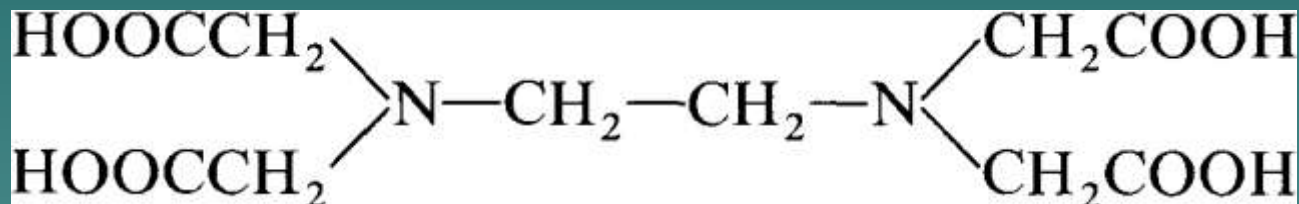
- Większość oznaczeń kompleksometrycznych obecnie wykorzystuje tworzenie kompleksonów, dlatego ten dział chemii analitycznej nosi nazwę kompleksonometrii

## Przykłady kompleksonów

### KOMPLEKSON II

#### Kwas etylenodiaminoczteroocowy

( $H_4Y$  lub  $H_4EDTA$ ) kwas wersenowy, chelaton 2, komplekson II



- czterozasadowy kwas o kolejne wykładniki stałych dysocjacji wynoszący h: **pK1 = 2,07; pK2 = 2,75; pK3 = 6,24; pK4 = 10,34**
- słabo rozpuszczalny w wodzie (ok. 0,2 g w 100 gramach roztworu) w praktyce analitycznej stosuje się go w postaci soli disodowej, najczęściej dwuwodnej -  $Na_2H_2EDTA \cdot 2 H_2O$ .
- Sól ta także określana jest skrótem EDTA.
- Nazwy handlowe tej soli to **komplekson III**, chelaton 3, trilon, titriplex III, sekwestrem Nullapon, Versene, wersenian disodu.

**KOMPLEKSON III = 95% wszystkich zastosowań**

# Analiza ilościowa miareczkowanie kompleksometryczne

## Przykłady kompleksonów

### KOMPLEKSON I

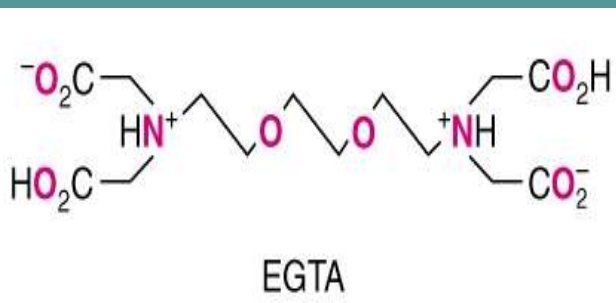
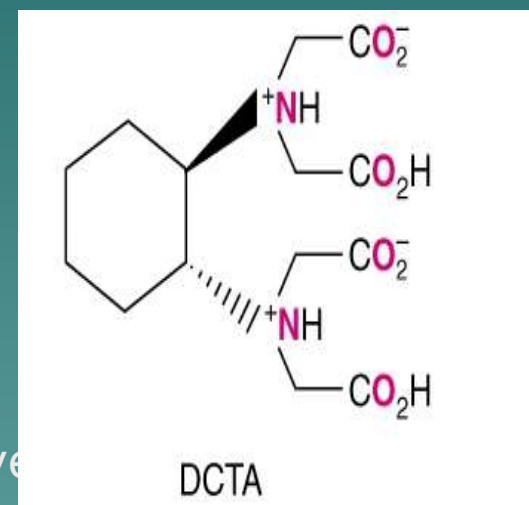
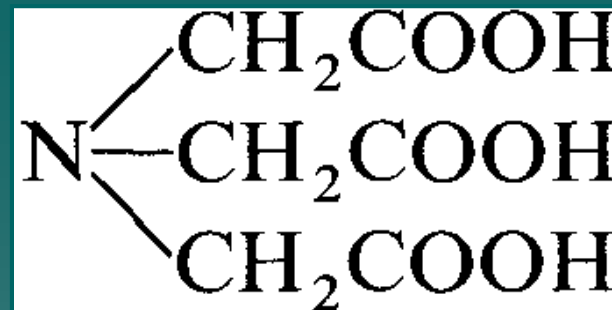
#### Kwas nitrylotrioctowy NTA

kwas nitrylotrioctowy (komplekson I, trilon A):

- jest rzadziej stosowanym kompleksonem
- NTA jest podstawnikiem czterokleszczowym i może tworzyć 3 pierścienie 5-członowe.

#### Kwas 1,2-diaminocykloheksano-N,N,N',N'-tetraoctowy DCTA

komplekson IV, kwas heksametylenodiaminotetraoctowy, Chenta, Hexave



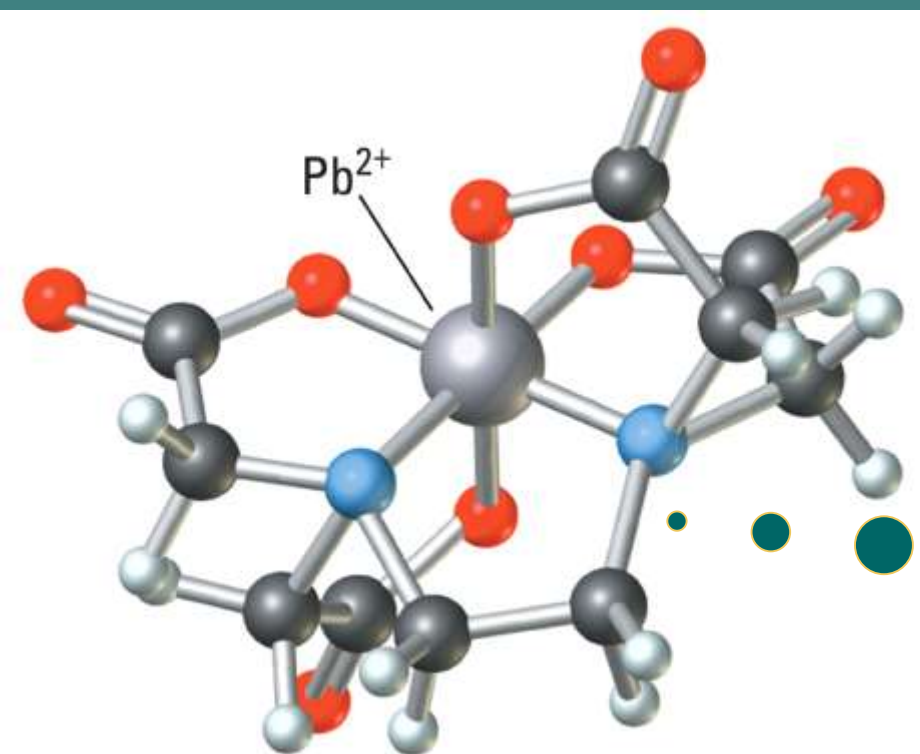
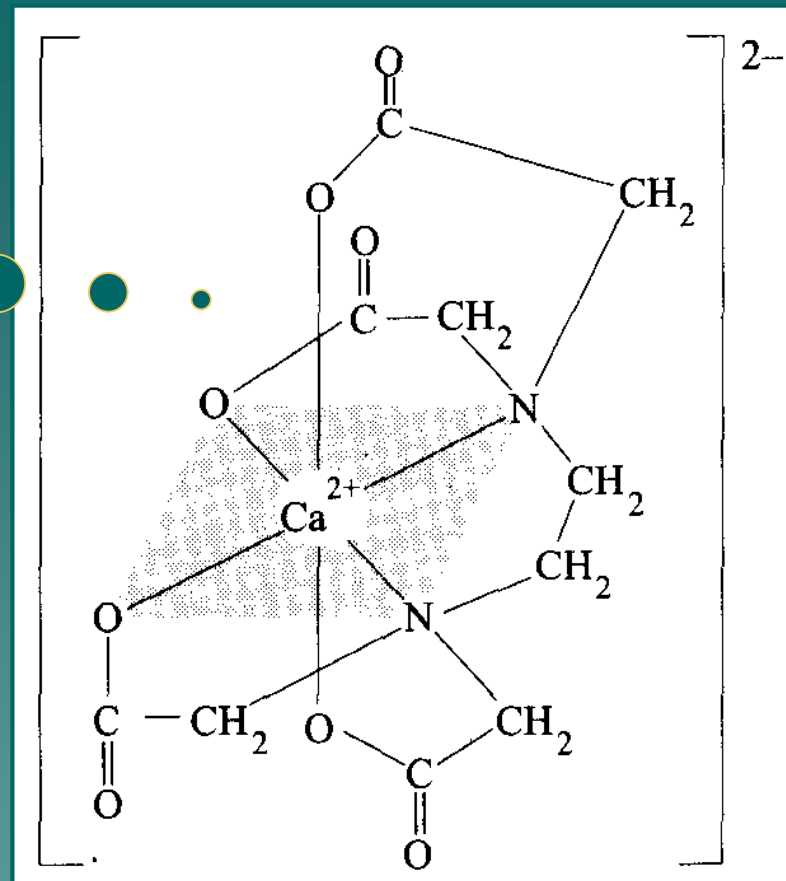
#### Kwas etylenoglikolo-bis(2-aminoetyler)-N,N,N',N'-tetraoctowy EGTA

(Titriplex VI).

# Analiza ilościowa miareczkowanie kompleksometryczne

## KOMPLEKSY CHELATOWE ZASTOSOWANIE W KOMPLEKSOMETRII

kompleks EDTA z  
jonem wapnia  
 $[\text{CaEDTA}]^{2-}$

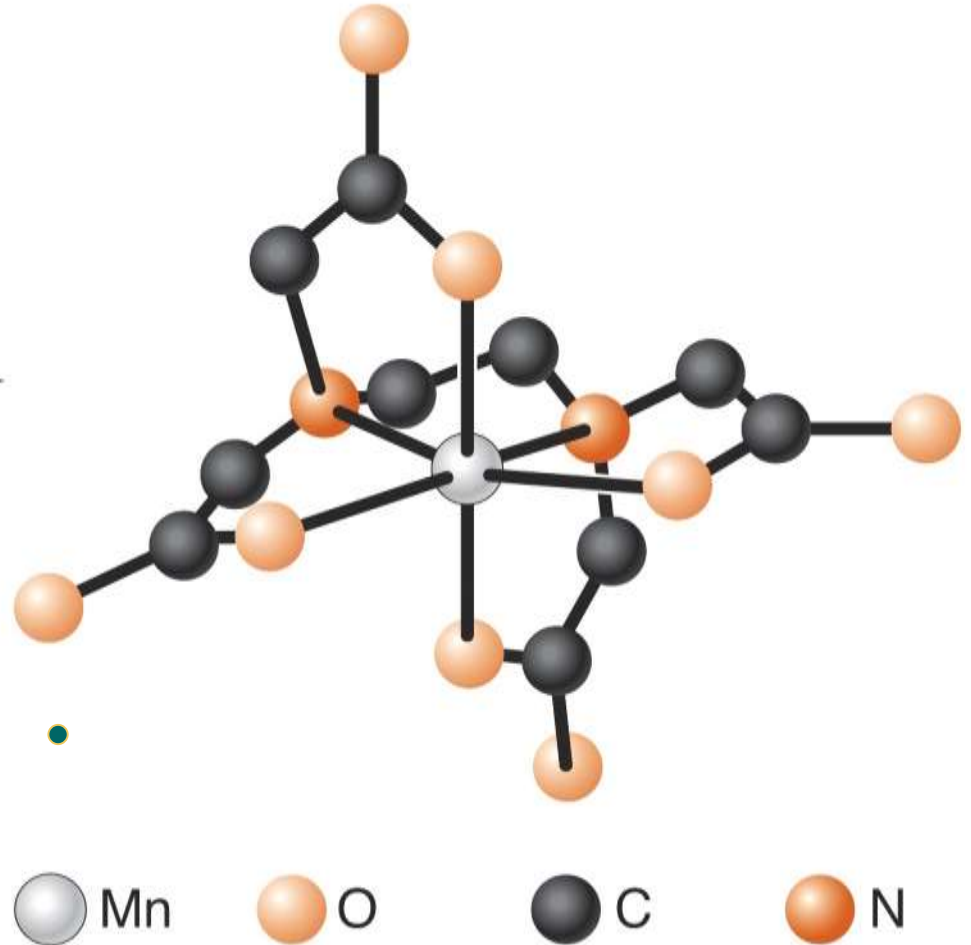
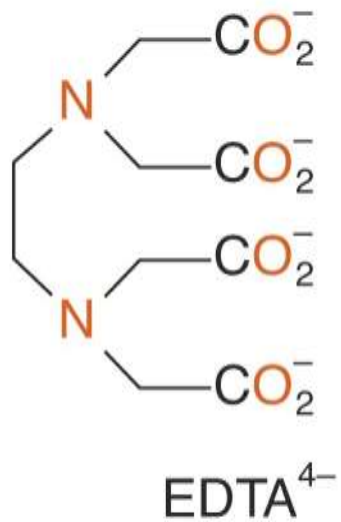


kompleks EDTA z  
jonem ołowiu  
 $[\text{PbEDTA}]^{2-}$



# Analiza ilościowa miareczkowanie kompleksometryczne

## KOMPLEKSY CHELATOWE ZASTOSOWANIE W KOMPLEKSOMETRII



kompleks EDTA z  
jonem manganu  
[MnEDTA]<sup>2-</sup>

# Analiza ilościowa miareczkowanie kompleksometryczne

## Równowaga w roztworach zawierających kompleksy



$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$

$$K_f = 1.7 \cdot 10^7$$

Duża wartość stałej kompleksowania oznacza wysoka stabilność, trwałość kompleksu

### Przykłady stałych kompleksowania

$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	$5.6 \times 10^{18}$
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$1.7 \times 10^7$
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	$2.9 \times 10^{13}$
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$1.0 \times 10^7$
$\text{Cu}(\text{CN})_2^-$	$1.0 \times 10^{16}$
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$4.8 \times 10^{12}$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$1.0 \times 10^{35}$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$9.1 \times 10^{41}$
$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	$1.0 \times 10^{31}$
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$5.6 \times 10^8$
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$2.9 \times 10^9$
$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$	$2.8 \times 10^{15}$

## Równowaga w roztworach zawierających kompleksy

Jaka jest wartość stężenia jonów  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  w 0.025M roztworze  $\text{CuSO}_4$  zawierającego 1.00M  $\text{NH}_3$ ?  $K_f \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2} = 4.8 \times 10^{12}$

$$K_f = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}]}{[\text{Cu}^{+2}][\text{NH}_3]^4}$$

$$K_f = \frac{x}{([\text{Cu}^{+2}]_0 - x) \cdot ([\text{NH}_3]_0 - x)^4}$$

# Analiza ilościowa miareczkowanie kompleksometryczne

Równowaga w roztworach zawierających kompleksy  
Właściwości kwasowo-zasadowe kwasów wieloprotonowych



$$K_1 = \frac{[MA]}{[M][A]}$$



$$K_3 = \frac{[MA_3]}{[MA_2][A]}$$



$$K_2 = \frac{[MA_2]}{[MA][A]}$$



$$K_4 = \frac{[MA_4]}{[MA_3][A]}$$

$$\alpha_4 = K_f = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4$$

$$\alpha_4 = \frac{[MA]}{[MA_3][A]} \cdot \frac{[MA_2]}{[M][A]} \cdot \frac{[MA_3]}{[MA][A]} \cdot \frac{[MA_4]}{[MA_2][A]}$$

$$\alpha_4 = K_f = \frac{[MA_4]}{[M][A]^4}$$

Dla EDTA

pK1 = 2,07; pK2 = 2,75;  
pK3 = 6,24; pK4 = 10,34

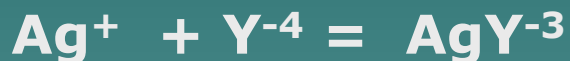
# Analiza ilościowa miareczkowanie kompleksometryczne

## Równowaga w roztworach zawierających kompleksy Właściwości kwasowo-zasadowe EDTA

Kwas EDTA:  $H_4EDTA \Rightarrow H_4Y$

Anion EDTA:  $EDTA^{-4} \Rightarrow Y^{-4}$

**Reakcja z kationem o ładunku +1**



**Reakcja z kationem o ładunku +2**



**Reakcja z kationem o ładunku +3**



**Reakcja z kationem o ładunku +n**



**Reakcja zawsze przebiega w stosunku molowym 1:1**

# Analiza ilościowa miareczkowanie kompleksometryczne

## Równowaga w roztworach zawierających kompleksy Właściwości kwasowo-zasadowe EDTA

$$K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M][Y^{4-}]}$$

$$\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{C_T}$$

$$C_T = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-1}] + [H_4Y]$$

$$[Y^{4-}] = \alpha_4 \cdot C_T$$

### Stała kompleksowania

$$K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{+n}] \cdot \alpha_4 \cdot C_T}$$

### Warunkowa stała kompleksowania

$$K'_{MY} = K_{MY} \cdot \alpha_4 = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{+n}] \cdot C_T}$$

# Analiza ilościowa miareczkowanie kompleksometryczne

## Równowaga w roztworach zawierających kompleksy

### Właściwości kwasowo-zasadowe EDTA

- jedna cząsteczka EDTA wiąże zawsze tylko jeden kation metalu, niezależnie od jego wartościowości
- trwałość kompleksów określa się w postaci wartości stałych trwałości wyrażonych wzorem:

$$K_{MY} = \frac{[MY]}{[M][Y]}$$

[MY], [M] i [Y] - stężenia molowe kompleksu, wolnych jonów metalu i jonów kompleksonu

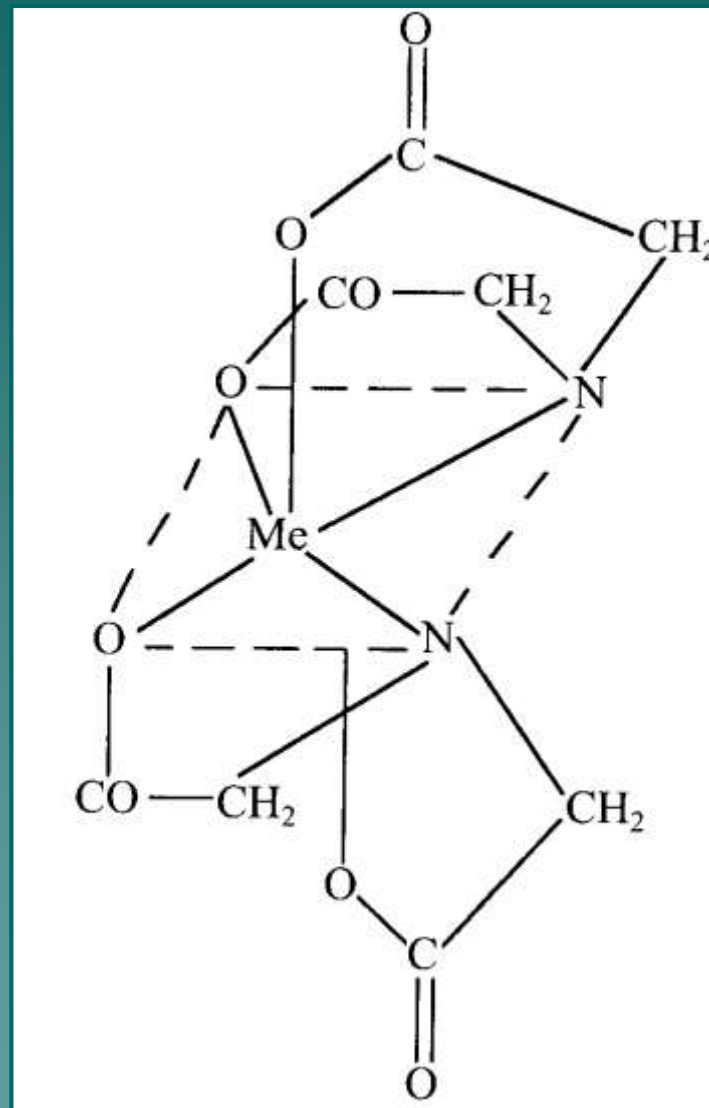
- trwałość kompleksów jonów metali zarówno z kwasem wersenowym, jak i jego solą disodową zależy w dużym stopniu od pH środowiska
- EDTA w zakresie pH 5-9 może tworzyć także hydroksykompleksy typu  $MY(OH)_n$  z jonami  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  i  $Mn^{2+}$
- ze względu na konkurencyjne oddziaływanie jonów wodorowych z ligandem  $Y^{4-}$  mogą powstawać uwodornione formy ligandu:  $HY^{3-}$ ,  $H_2Y^{2-}$ ,  $H_3Y^-$  oraz  $H_4Y$ .

$$K'_{MY} = \frac{K_{MY}}{a_{Y(H)}} \quad a_{Y(H)} = 1 + \frac{[H]^4}{K_1 K_2 K_3 K_4} + \frac{[H]^3}{K_2 K_3 K_4} + \frac{[H]^2}{K_3 K_4} + \frac{[H]}{K_4}$$

# Analiza ilościowa miareczkowanie kompleksometryczne

## WŁAŚCIWOŚCI POŁĄCZEŃ EDTA Z JONAMI METALI

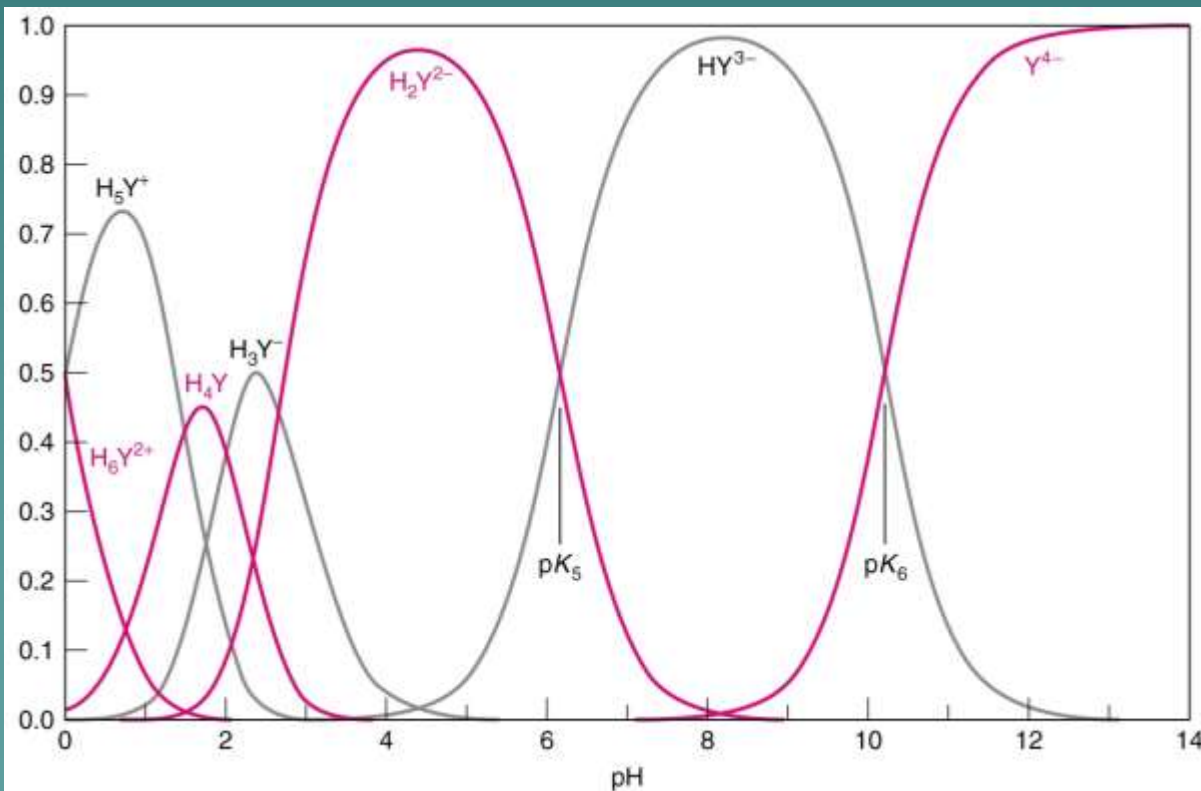
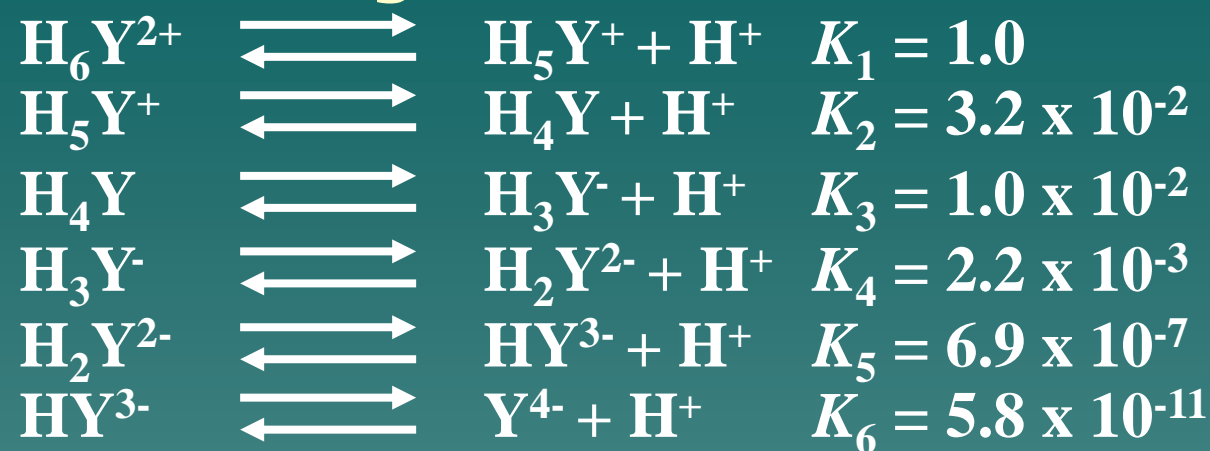
- Cząsteczka EDTA jest ligandem sześciokleszczowym 4 aktywne atomy tlenu i 2 elektronodonorowe atomy azotu
- EDTA tworzy bardzo trwałe i łatwo rozpuszczalne w wodzie kompleksy chelatowe z kationami większości dwu-, trój- i czterowartościowych metali. W kompleksach tych może występować aż 5 pierścieni pięciocłonowych.
- Kompleksy różnych kationów z EDTA bardzo znacznie różnią się trwałością co pozwala na wybiórcze oznaczanie niektórych kationów w ich mieszaninach.
- Ze wzrostem wartościowości kationu rośnie zazwyczaj trwałość kompleksów.





# Analiza ilościowa miareczkowanie kompleksometryczne

## Równowagi EDTA



pH	$\alpha_{\text{Y}^{4-}}$
0	$1.3 \times 10^{-23}$
1	$1.9 \times 10^{-18}$
2	$3.3 \times 10^{-14}$
3	$2.6 \times 10^{-11}$
4	$3.8 \times 10^{-9}$
5	$3.7 \times 10^{-7}$
6	$2.3 \times 10^{-5}$
7	$5.0 \times 10^{-4}$
8	$5.6 \times 10^{-3}$
9	$5.4 \times 10^{-2}$
10	0.36
11	0.85
12	0.98
13	1.00
14	1.00

# Analiza ilościowa miareczkowanie kompleksometryczne

Logarytmy stałych trwałości kompleksów z EDTA w temp. 20°C w roztworach o sile jonowej  $\mu = 0,1$

Kation	$\lg K_{MY}$	Kation	$\lg K_{MY}$	Kation	$\lg K_{MY}$	Kation	$\lg K_{MY}$
$\text{Na}^+$	1,66	$\text{Pb}^{2+}$	18,04	$\text{Fe}^{3+}$	25,1	$\text{TiO}^{2+}$	17,3
$\text{Li}^+$	2,79	$\text{Sn}^{2+}$	22,1	$\text{Co}^{2+}$	16,31	$\text{Ti}^{4+}$	19
$\text{Ag}^+$	7,2	$\text{V}^{2+}$	12,7	$\text{Co}^{3+}$	36	$[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{2+}$	20,4
$\text{Mg}^{2+}$	8,69	$\text{V}^{3+}$	25,9	$\text{Ni}^{2+}$	18,62	$\text{Ce}^{3+}$	16
$\text{Ca}^{2+}$	10,96	$\text{VO}^{2+}$	18,77	$\text{Cu}^{2+}$	18,8	$\text{Bi}^{3+}$	22,8
$\text{Sr}^{2+}$	8,63	$\text{Al}^{3+}$	16,13	$\text{Zn}^{2+}$	16,5	$\text{Cr}^{3+}$	23
$\text{Ba}^{2+}$	7,76	$\text{Ga}^{3+}$	20,3	$\text{Cd}^{2+}$	16,46	$\text{Th}^{4+}$	23,2
$\text{Mn}^{2+}$	14,04	$\text{In}^{3+}$	24,9	$\text{Hg}^{2+}$	21,8	$\text{Zr}^{4+}$	31
$\text{Fe}^{2+}$	14,33	$\text{Ti}^{3+}$	21,3				

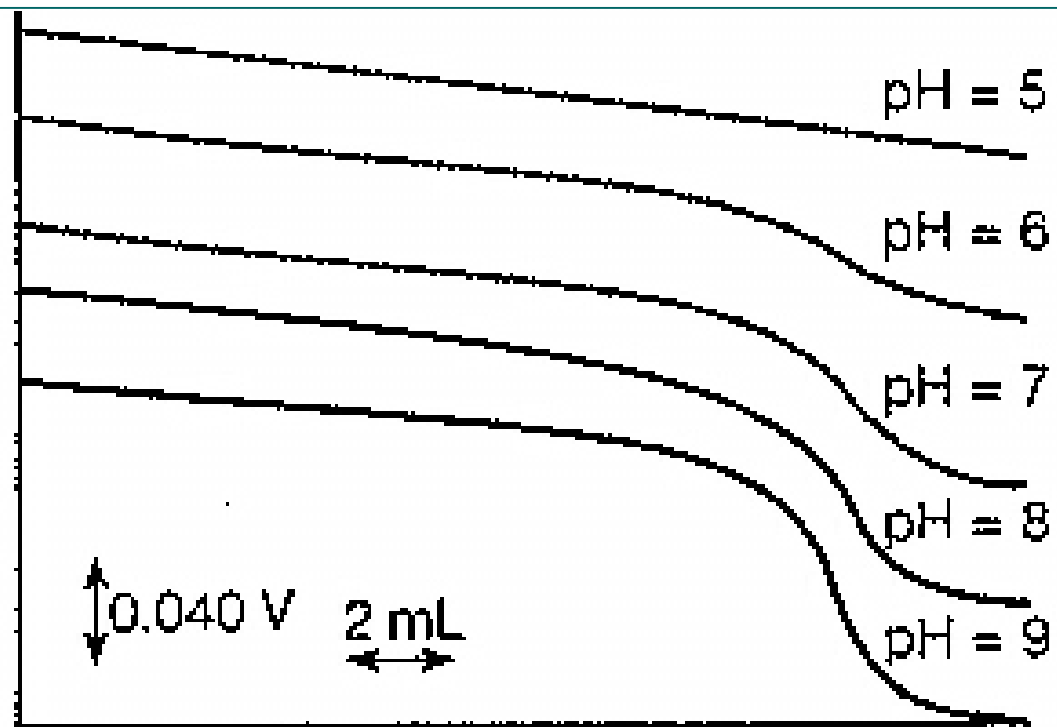
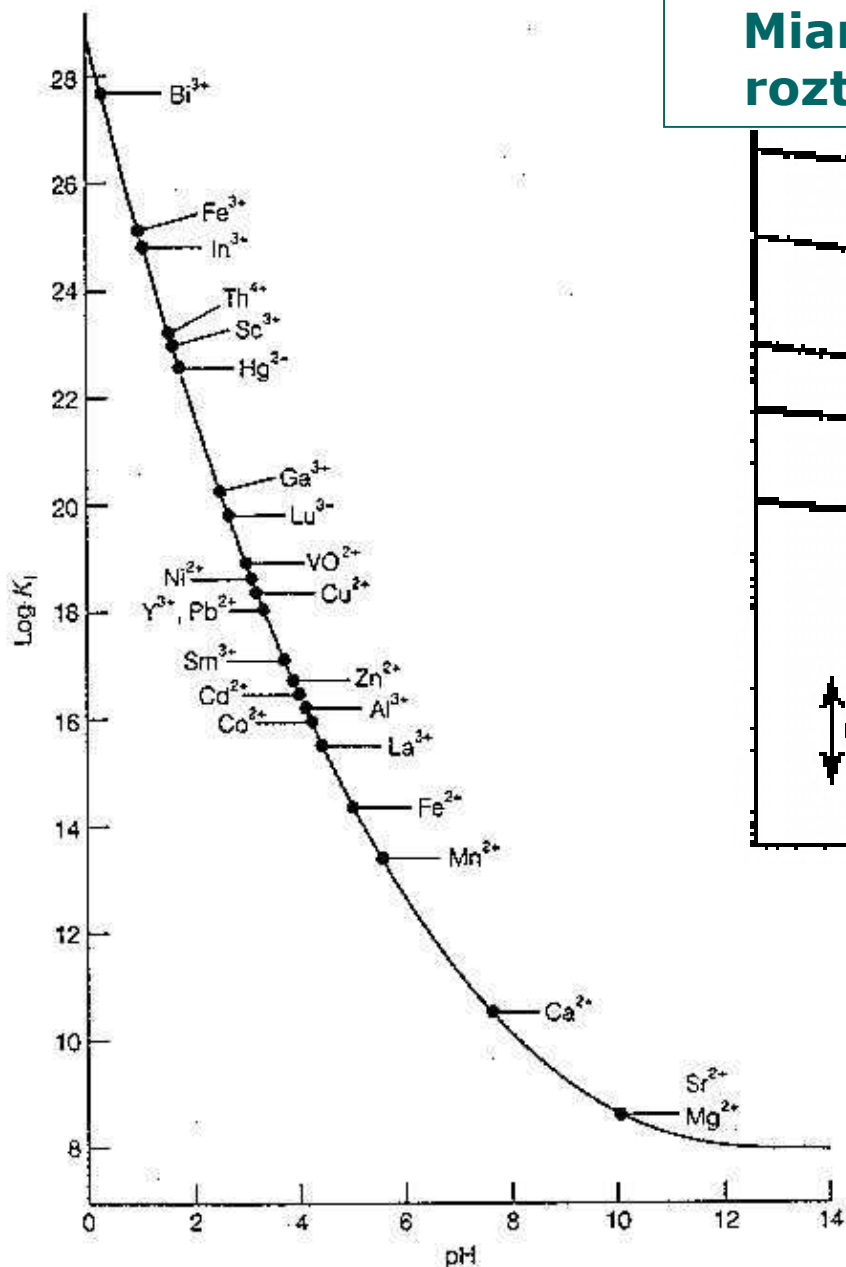
# Analiza ilościowa miareczkowanie kompleksometryczne

## Wykładniki stałych trwałości kompleksów przy różnych wartościach pH

Metal	pH														
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Ag					0,7	1,7	2,8	3,9	5,0	5,9	6,8	7,1	6,8	5,0	2,2
Mg						2,1	3,9	5,3	6,4	7,3	8,2	8,5	8,2	7,4	
Ca					2,2	4,1	5,9	7,3	8,4	9,3	10,2	10,6	10,7	10,4	9,7
Sr						2,0	3,8	5,2	6,3	7,2	8,1	8,5	8,6	8,5	8,0
Ba						1,3	3,0	4,4	5,5	6,4	7,3	7,7	7,8	7,7	7,3
Mn			1,4	3,6	5,5	7,4	9,2	10,6	11,7	12,6	13,4	13,4	12,6	11,6	10,6
Fe (II)			1,5	3,7	5,7	7,7	9,5	10,9	12,0	12,8	13,2	12,7	11,8	10,8	9,8
Fe (III)	5,1	8,2	11,5	13,9	14,7	14,8	14,6	14,1	13,7	13,6	14,0	14,3	14,4	14,4	14,4
Co (II)		1,0	3,7	5,9	7,8	9,7	11,5	12,9	13,9	14,5	14,7	14,0	12,1		
Ni (II)		3,4	6,1	8,2	10,1	12,0	13,8	15,2	16,3	17,1	17,4	16,9			
Cu		3,4	6,1	8,3	10,2	12,2	14,0	15,4	16,3	16,6	16,6	16,1	15,7	15,6	16,6
Zn		1,1	3,8	6,0	7,9	9,9	11,7	13,1	14,2	14,9	13,6	11,0	8,0	4,7	1,0
Cd		1,0	3,8	6,0	7,9	9,9	11,7	13,1	14,2	15,0	15,5	14,4	12,0	8,4	4,5
Hg (II)	3,5	6,5	9,2	11,1	11,3	11,3	11,1	10,5	9,6	8,8	8,4	7,7	6,8	5,8	4,8

# Analiza ilościowa miareczkowanie kompleksometryczne

## Miareczkowanie jonów wapniowych dla roztworów różniących się kwasowością



Minimalne pH efektywnego miareczkowania za pomocą EDTA

## TYPY MIARECZKOWAŃ KOMPLEKSONOMETRYCZNYCH

miareczkowanie bezpośrednie

miareczkowanie odwrotne

miareczkowanie podstawieniowe

miareczkowanie pośrednie.

## Miareczkowanie bezpośrednie

- polega na miareczkowaniu jonów oznaczanego metalu mianowanym roztworem EDTA.
- Metodą ta jest bardzo dogodną, ale nie zawsze możliwą do zastosowania, gdyż muszą być spełnione następujące warunki:
  - trwałość kompleksu kation metalu-EDTA w warunkach oznaczania musi być duża,
  - reakcja kompleksowania musi przebiegać szybko,
  - oznaczane kationy nie mogą ulegać hydrolizie,
  - należy dysponować odpowiednim wskaźnikiem.
- brak odpowiedniego wskaźnika stanowi najczęstszą przyczynę uniemożliwiająca zastosowanie miareczkowania bezpośredniego. Dotyczy to szczególnie oznaczeń w środowisku kwasowym, kiedy to chelaty wielu wskaźników z jonami metali są mało trwale lub w ogóle się nie tworzą.
- Przykładem miareczkowania bezpośredniego może być oznaczanie jonów cynku z zastosowaniem buforu o  $\text{pH} = 10$  i czerni eriochromowej T jako wskaźnika.

# Analiza ilościowa miareczkowanie kompleksometryczne

## Miareczkowanie odwrotne (odmiareczkowanie)

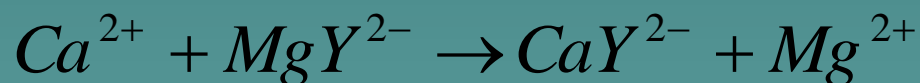
- polega na dodaniu do roztworu soli analizowanego kationu znanej nadmiarowej ilości mianowanego roztworu EDTA, a następnie na odmiareczkowaniu nadmiaru mianowanym roztworem soli innego metalu - najczęściej magnezu lub cynku.
- ten sposób jest stosowany w przypadku, gdy
  - kationy metalu oznaczanego tworzą dostatecznie trwale kompleksy z EDTA, ale nie można dobrać dla niego odpowiedniego wskaźnika
  - kompleks kationu ze wskaźnikiem jest zbyt trwały
  - połączenie kompleksowe z EDTA tworzy się zbyt wolno.
- Kompleks EDTA z kationem metalu pochodzącym z soli użytej do odmiareczkowania powinien być w warunkach oznaczania mniej trwały od kompleksu z jonami metalu oznaczanego. W przeciwnym wypadku jony metalu użytego do odmiareczkowania nadmiaru EDTA wypierałyby jony metalu oznaczanego z połączeń z EDTA, co uniemożliwiłoby określenie użytego nadmiaru EDTA.
- Przykładem takiego sposobu oznaczania może być miareczkowanie soli glinu przez odmiareczkowanie nadmiaru dodanego EDTA roztworem soli żelaza (III) wobec kwasu sulfosalicylowego jako wskaźnika, czy też oznaczanie soli cynku, miedzi lub rtęci przez odmiareczkowanie nadmiaru EDTA roztworem soli magnezu wobec czerni eriochromowej T.

## Miareczkowanie podstawieniowe (substytucyjne)

➤ stosuje się wtedy, gdy nie następuje wyraźna zmiana barwy roztworu w PK miareczkowania oznaczanych jonów przy użyciu danego wskaźnika (np. miareczkowanie jonów wapnia wobec czerni eriochromowej T).

➤ Polega ono na dodaniu do roztworu zawierającego kationy oznaczanego metalu (np.  $\text{Ca}^{2+}$ ) nadmiaru kompleksu EDTA z metalem tworzącym słabszy kompleks niż kompleks EDTA-kation oznaczanego metalu.

➤ Po dodaniu takiego , kompleksu (jest to najczęściej kompleks Mg-EDTA) następuje reakcja wypierania, np.:



➤ Uwolnione kationy (np.  $\text{Mg}^{2+}$ ) można łatwo zmiareczkować roztworem EDTA wobec czerni eriochromowej T. Ten sam efekt można osiągnąć dodając do badanego roztworu znaną ilość soli magnezu.

➤ EDTA reaguje najpierw z oznaczanymi kationami (np. jonami wapnia), a następnie z jonami magnezu i koniec miareczkowania jonów magnezu wobec czerni eriochromowej T jest łatwy do uchwycenia.



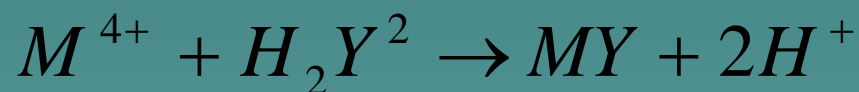
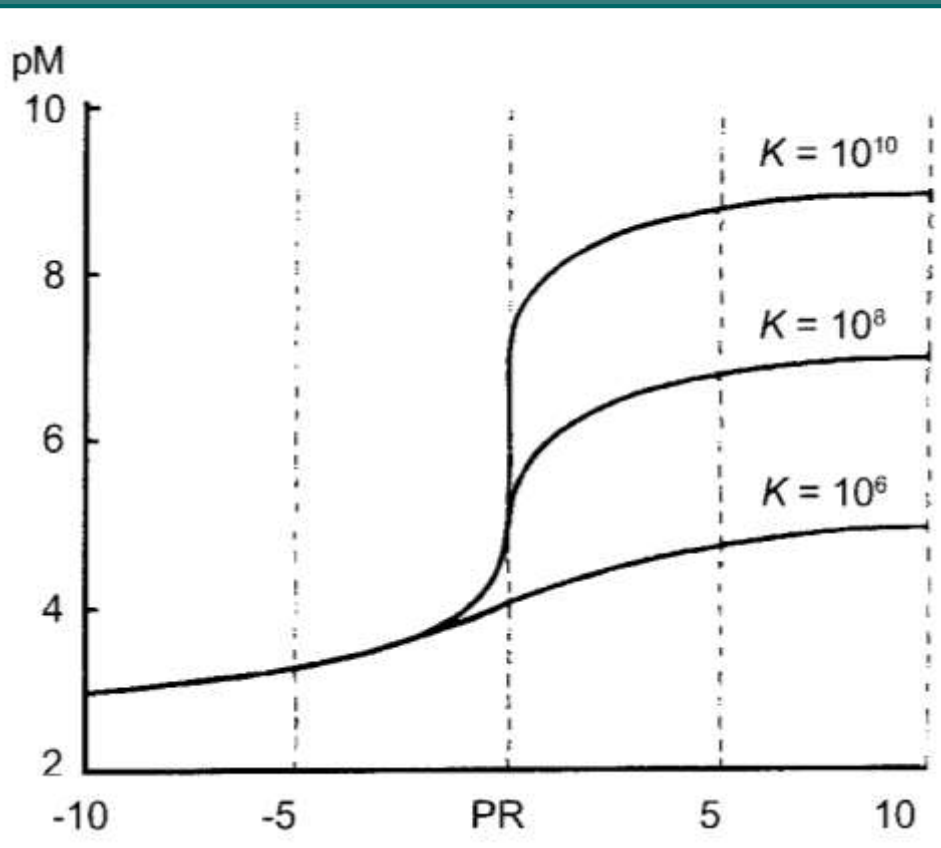
## Miareczkowanie pośrednie

- jest odmianą miareczkowania podstawieniowego, stosowaną do oznaczania anionów.
- Polega ono na wytrąceniu oznaczanych anionów odpowiednimi kationami. Po rozpuszczeniu powstałego osadu, roztworem EDTA miareczkuje się równoważną ilość kationów jedną z wcześniej podanych metod.
- Przykładem takiego sposobu miareczkowania może być oznaczanie jonów szczawianowych, które wytrąca się w postaci szczawianu wapnia, a następnie, po rozpuszczeniu osadu, miareczkuje się równoważną ilość jonów wapnia mianowanym roztworem EDTA.
- Inny sposób oznaczania anionów polega na dodaniu nadmiaru jonów metalu, wytrącających oznaczane aniony i odmiareczkowaniu nadmiaru mianowanym roztworem EDTA (po wcześniejszym odsączeniu osadu od roztworu).
- W ten sposób można oznaczać np. aniony siarczanowe (VI), stosując do wytrącania osadu ( $\text{BaSO}_4$ ) znaną ilość chlorku baru i odmiareczkując a w przesączu nadmiar jonów  $\text{Ba}^{2+}$

# Analiza ilościowa miareczkowanie kompleksometryczne

## KRZYWE MIARECZKOWANIA KOMPLEKSONOMETRYCZNEGO

- zależność wykładnika stężenia kationu w funkcji objętości zużytego roztworu titranta ma przebieg analogiczny do krzywej miareczkowania alkacymetrycznego.
- Podczas miareczkowania kationu metalu  $M^{n+}$  mianowanym roztworem  $Na_2H_2EDTA$  zachodzi reakcja tworzenia się kompleksu według schematu:



Krzywe miareczkowania kationów, których kompleksy różnią się wielkością stałych trwałości

# Analiza ilościowa miareczkowanie kompleksometryczne

## ➤ Stan początkowy:

$$pM = -\lg C_M$$

## ➤ Faza I – obszar przed PK

Po dodaniu pierwszej porcji roztworu titranta roztwór zawiera jony metalu w nadmiarze oraz tworzący się kompleks metal-ligand. Zakładając, że tworzący się kompleks MY jest dostatecznie trwały ( $K_{MeL} > 10^{10}$ ), czyli bardzo słabo zdysocjowany, można przyjąć, że ilość utworzonego kompleksu MY odpowiada ilości dodanego ligandu.

$$[M] = C_M \frac{V_0 - V}{V_0 + V}$$

$$pM = -\lg[M] = -\lg C_M \frac{V_0 - V}{V_0 + V}$$

# Analiza ilościowa miareczkowanie kompleksometryczne

## ➤ Punkt równoważnikowy

Jeżeli do roztworu jonów metalu o stężeniu  $C_M$  i wyjściowej objętości  $V_0$  dodano roztwór ligandu o stężeniu  $C_L$  i objętości  $V$ , to zakładając, że

$$\begin{aligned}C_M &= C_Y \\ [M] &= [Y]\end{aligned}$$

Zakładając, że kompleks  $MY$  jest bardzo słabo zdysocjowany można przyjąć, że stężenie połączenia kompleksowego będzie równe:

$$[MY]_{PR} = C_M \frac{V_0}{V_0 + V_{PR}}$$

uwzględniając, że stężenia  $[M]$  i  $[Y]$  są sobie równe, wzór na warunkową stałą trwałości:

$$K'_{MY} = \frac{C_M \frac{V_0}{V_0 + V_{PR}}}{[M]_{PR}^2}$$

# Analiza ilościowa miareczkowanie kompleksometryczne

stężenie kationu metalu w punkcie równoważnikowym:

$$[M]_{PR} = \sqrt{\frac{C_M V_0}{(V_0 + V_{PR}) K'_{MY}}}$$

$$pM = \frac{1}{2} \lg \frac{K'_{MY} (V_0 + V_{PR})}{C_M V_0}$$

$$pM = -\lg[M] = -\lg \sqrt{\frac{C_M V_0}{(V_0 + V_{PR}) K'_{MY}}}$$

ponieważ z założenia, że stężenia jonów metalu i ligandu są sobie równe, wynika, że również objętości  $V_0$  i  $V_{PR}$  są równe, można ostatecznie równanie zapisać w postaci:

$$pM = \frac{1}{2} \lg \frac{2K'_{MY}}{C_M}$$

**wniosek:**

wykładnik stężenia jonów metalu w punkcie równoważnikowym miareczkowania zależy od stałej trwałości kompleksu oraz od początkowego stężenia jonów metalu.

➤ **Faza III – przekroczony punkt równoważnikowy**

w roztworze znajduje się nadmiar ligandu o stężeniu

$$[Y] = C_Y \frac{V - V_0}{V + V_0}$$

Stężenie kompleksu MY:

$$[MY] = C_Y \frac{V_0}{V + V_0}$$

stężenie kationu metalu w roztworze:

$$[M] = \frac{[MY]}{[Y]K'_{MY}}$$

# Analiza ilościowa miareczkowanie kompleksometryczne

lub zapisując równanie w postaci wykładniczej:

$$pM = -\lg[M] = -\lg \frac{[MY]}{[Y]K'_{MY}} = \lg K'_{MY} \frac{[Y]}{[MY]}$$

Po podstawieniu wyrażień na stężenia [Y] i [MY]:

$$pM = \lg K'_{MY} + \lg \frac{C_Y \frac{V - V_0}{V + V_0}}{C_Y \frac{V_0}{V + V_0}}$$

po uproszczeniu:

$$pM = \lg K'_{MY} + \lg \frac{V - V_0}{V_0}$$

# Analiza ilościowa miareczkowanie kompleksometryczne

## Przykład:

Wykreślić krzywa miareczkowania kompleksometrycznego pMg jako funkcję dodawanej objętości EDTA podczas miareczkowania 50.0ml 0.00500M  $Mg^{+2}$  za pomocą 0.1000M EDTA w roztworze buforowym o pH= 10.0

## Obliczenie stałych:

$$K'_{MgY} = K_{MgY} \cdot \alpha_4 = \frac{[MgY^{-2}]}{[Mg^{+2}] \cdot C_T}$$

$$\alpha_4 = 0.35 \quad \text{at pH} = 10.0$$

$$K_{MgY} = 4.9 \times 10^8 \text{ M}^{-1}$$

1

$$K'_{MgY} = K_{MgY} \cdot \alpha_4 = 4.9 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot 0.35 = 1.7 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}$$



# Analiza ilościowa miareczkowanie kompleksometryczne

## Przykład:

Wykreślić krzywa miareczkowania kompleksometrycznego pMg jako funkcję dodawanej objętości EDTA podczas miareczkowania 50.0ml 0.00500M  $\text{Mg}^{+2}$  za pomocą 0.1000M EDTA w roztworze buforowym o  $\text{pH} = 10.0$

## Punkt początkowy

$$K'_{\text{MgY}} = 1.7 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}$$

Dodano 0.00 m EDTA

$$\text{pMg} = -\log[\text{Mg}^{+2}]$$

$$= -\log(0.00500 \text{ M}) = 2.301$$

# Analiza ilościowa miareczkowanie kompleksometryczne

## Przykład:

Wykreślić krzywa miareczkowania kompleksometrycznego pMg jako funkcję dodawanej objętości EDTA podczas miareczkowania 50.0ml 0.00500M Mg<sup>2+</sup> za pomocą 0.1000M EDTA w roztworze buforowym o pH= 10.0

## Punkt przed PK

Dodano 15.00 m EDTA

$$V_M M_M > V_Y M_Y$$

$$[Mg^{+2}] = \frac{(V_M \cdot M_M) - (V_Y \cdot M_Y)}{(V_M + V_Y)}$$

$$[Mg^{+2}] = \frac{(50.00 \text{ mL})(0.00500 \text{ M}) - (15.00 \text{ mL})(0.0100 \text{ M})}{(50.00 + 15.00)\text{mL}}$$

$$= 1.54 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pMg} = 2.812$$

# Analiza ilościowa miareczkowanie kompleksometryczne

## Przykład:

Wykreślić krzywa miareczkowania kompleksometrycznego pMg jako funkcję dodawanej objętości EDTA podczas miareczkowania 50.0ml 0.00500M Mg<sup>+2</sup> za pomocą 0.1000M EDTA w roztworze buforowym o pH= 10.0

Punkt PK Dodano 25.00 ml EDTA

$$V_M M_M = V_Y M_Y$$



można przyjąć

$$K'_{\text{MgY}} = \frac{[\text{MgY}^{-2}]}{[\text{Mg}^{+2}] \cdot C_T}$$

$$[\text{Mg}^{+2}] = C_T$$

$$[\text{Mg}^{+2}]^2 = \frac{[\text{MgY}^{-2}]}{K'_{\text{MgY}}}$$

$$\begin{aligned} [\text{MgY}^{-2}] &= (V_M * M_M) / (V_M + V_Y) \\ &= 25.00 (0.0100\text{M}) / (50.00 + 25.00) \\ &= 3.33 \times 10^{-3} \text{ M} \end{aligned}$$

$$[\text{Mg}^{+2}] = \sqrt{\frac{3.33 \times 10^{-3} \text{ M}}{1.7 \times 10^8 \text{ M}^{-1}}}$$

$$[\text{Mg}^{+2}] = 4.4 \times 10^{-6} \text{ M} \quad \text{pMg} = 5.35$$

# Analiza ilościowa miareczkowanie kompleksometryczne

## Przykład:

Wykreślić krzywa miareczkowania kompleksometrycznego pMg jako funkcję dodawanej objętości EDTA podczas miareczkowania 50.0ml 0.00500M Mg<sup>2+</sup> za pomocą 0.1000M EDTA w roztworze buforowym o pH= 10.0

**Punkt po PK** Dodano 45.00 m EDTA

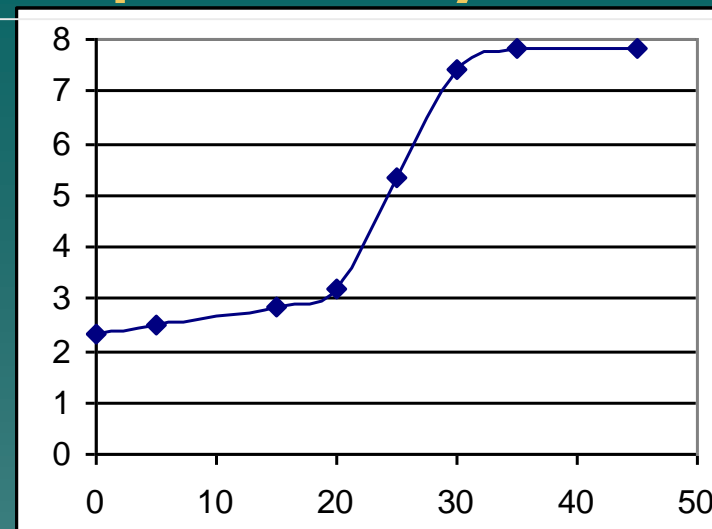
$$V_Y M_Y > V_M M_M$$

$$\begin{aligned} C_{MgY-2} &= V_M M_M / (V_M + V_Y) \\ &= (50.00 \text{ mL})(0.00500 \text{ M}) / (50.00 + 35.00) \text{ mL} \\ &= 2.94 \times 10^{-3} \text{ M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_T &= \frac{(V_Y * M_Y) - (V_M * M_M)}{(V_M + V_Y)} = \frac{(35.00 \text{ mL})(0.0100 \text{ M}) - (50.00 \text{ mL})(0.00500 \text{ M})}{(50.00 + 35.00) \text{ mL}} \\ &= 1.18 \times 10^{-3} \text{ M} \end{aligned}$$

$$K'_{MgY} = \frac{[MgY^{(n-4)+}]}{[Mg^{2+}] \cdot C_T} = \frac{2.94 \cdot 10^{-3} \text{ M}}{([Mg^{2+}]) (1.18 \times 10^{-3} \text{ M})}$$

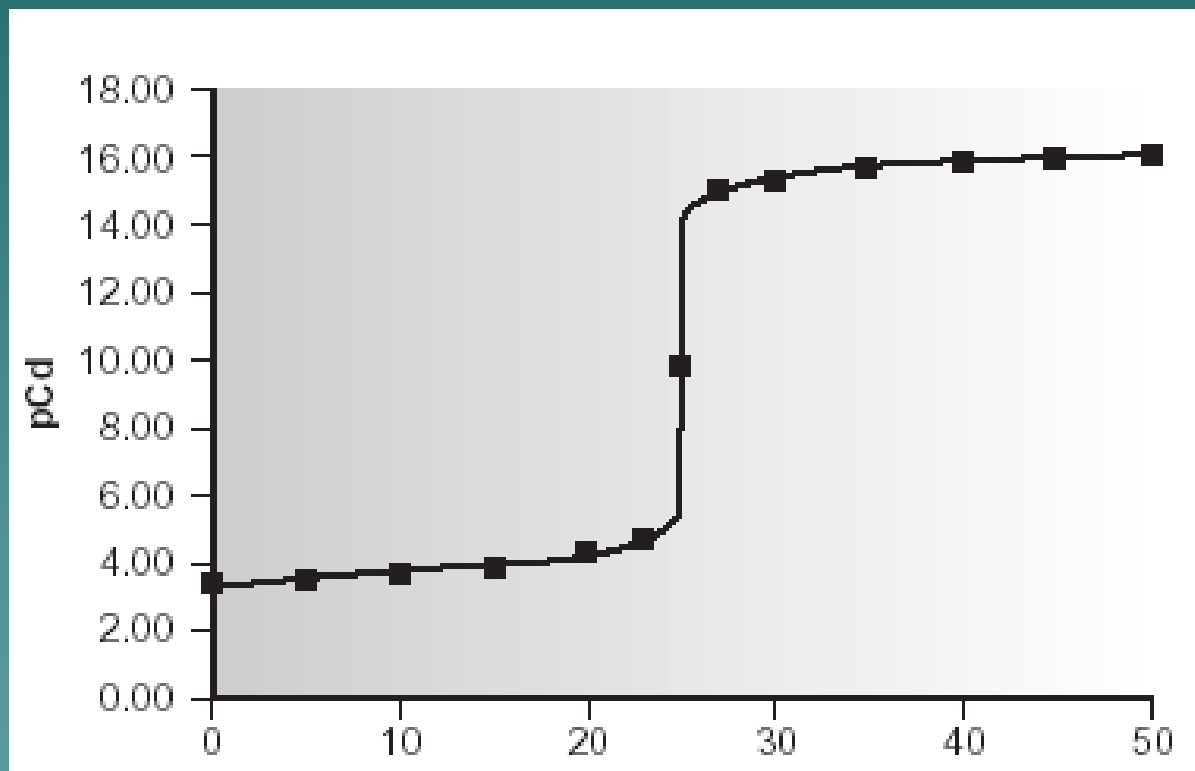
$$[Mg^{2+}] = \frac{2.94 \times 10^{-3} \text{ M}}{(1.18 \times 10^{-3} \text{ M})(1.7 \times 10^8 \text{ M}^{-1})} = 1.5 \times 10^{-8} \text{ M} \quad \text{pMg} = 7.83$$



# Analiza ilościowa miareczkowanie kompleksometryczne

Przykład miareczkowania  $5.00 \cdot 10^{-3}$  M roztworu  $\text{Cd}^{2+}$  za pomocą  $0.0100\text{M}$  EDTA przy  $\text{pH}=10.0$  w obecności  $0.0100\text{M}$   $\text{NH}_3$

V(EDTA)	pCd
0	3.36
5	3.49
10	3.66
15	3.87
20	4.20
23	4.62
25	9.77
27	14.91
30	15.31
35	15.61
40	15.78
45	15.91
50	16.01



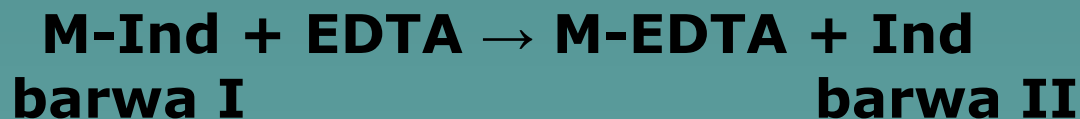
## WSKAŹNIKI STOSOWANE W KOMPLEKSONOMETRII

Stosuje się dwie grupy wskaźników:

- wskaźniki kompleksometryczne metalowskaźniki (wskaźniki metalochromowe)
- znacznie rzadziej stosowane wskaźniki redoks.

### Metalowskaźniki

substancje organiczne, które w określonych warunkach miareczkowania tworzą z oznaczanym kationem metalu barwny kompleks o warunkowej stałej trwałości dostatecznie mniejszej od warunkowej stałej trwałości kompleksu oznaczanego kationu metalu z ligandem



# Analiza ilościowa miareczkowanie kompleksometryczne

Wskaźniki stosowane w kompleksometrii powinny spełniać następujące warunki:

- reakcja barwna wskaźnika z jonem metalu powinna być na tyle **czuła**, aby w pobliżu punktu końcowego miareczkowania, kiedy większość kationów metalu jest już związana z czynnikiem miareczkującym, zabarwienie roztworu charakterystyczne dla kompleksu M-Ind było jeszcze wyraźne
- reakcja barwna powinna być **specyficzna** lub **selektywna** dla oznaczanego kationu
- **wpływ czynników ubocznych** na reakcję kation metalu-indykator powinien być możliwie jak najmniejszy
- kompleks jonu metalu ze wskaźnikiem powinien być dostatecznie **trwały**, aby zmiana zabarwienia w punkcie końcowym była dostatecznie wyraźna, jednak o ok. 4-5 rzędów jednostek wielkości mniej trwały od kompleksu M-Ind, aby w punkcie końcowym nastąpiło usunięcie kationów metalu z połączenia kompleksowego M-Ind i związana z tym zmiana zabarwienia,
  - miareczkowanie powinno być prowadzone w **roztworze rzeczywistym** kompleksy koloidowe reagują znacznie wolniej i wymagają bardzo powolnego miareczkowania, zwłaszcza w pobliżu punktu końcowego
  - **różnica zabarwienia** wolnego wskaźnika i kompleksu wskaźnika z jonem metalu powinna być łatwo dostrzegalna
  - reakcja wskaźnika z jonami metalu powinna zachodzić **natychmiastowo**.

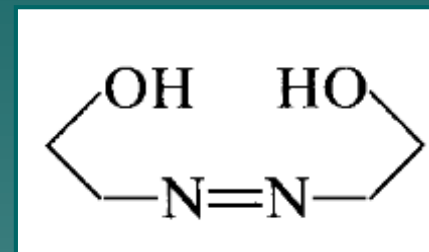
# Analiza ilościowa miareczkowanie kompleksometryczne

## PRZYKŁAD WSKAŹNIKÓW METALOCROMOWYCH

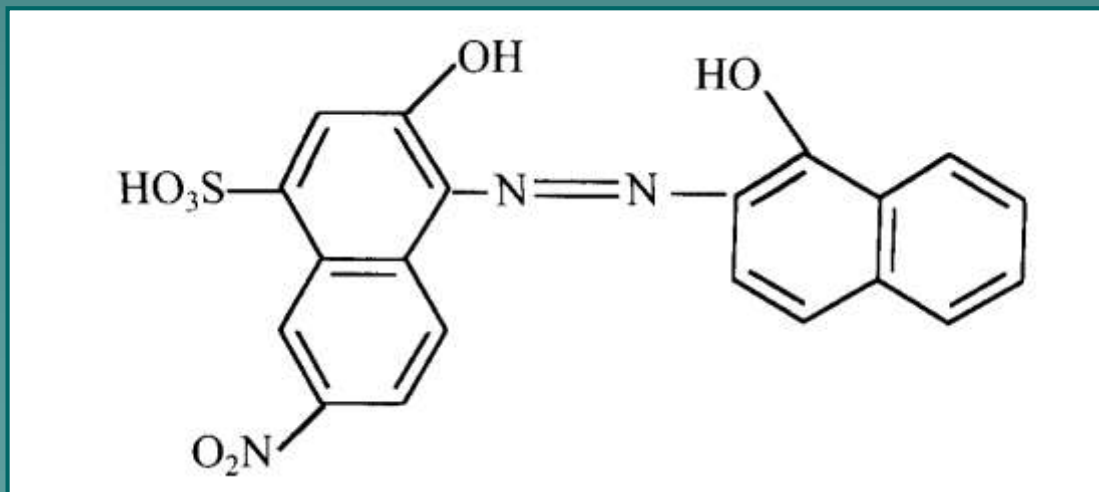
można podzielić na kilka grup w zależności od budowy chemicznej.

**Barwniki orto, orto'-dihydroksyazowe**, których wspólną cechą jest występujące w cząsteczce ugrupowanie:

Grupa tych barwników jest stosowana głównie do oznaczania jonów wapnia i magnezu.



### Czerń eriochromowa T

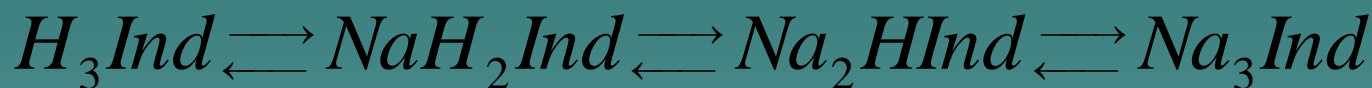




## Czerń eriochromowa T

Jest to kwas trójzasadowy, którego sole sodowe różnią się między sobą zabarwieniem. W zależności od pH środowiska przebiegają następujące reakcje:

$$pH \approx 6,3 \quad pH \approx 11,5$$



*czzerwony*

*niebieski*

*pomarańczowy*

W zakresie pH 9 - 10,5 niebieska postać czerni eriochromowej T tworzy z kationami wielu metali, m.in. wapnia, cynku, glinu, niklu, kompleksy chelatowe o kolorze **czzerwonego wina**.

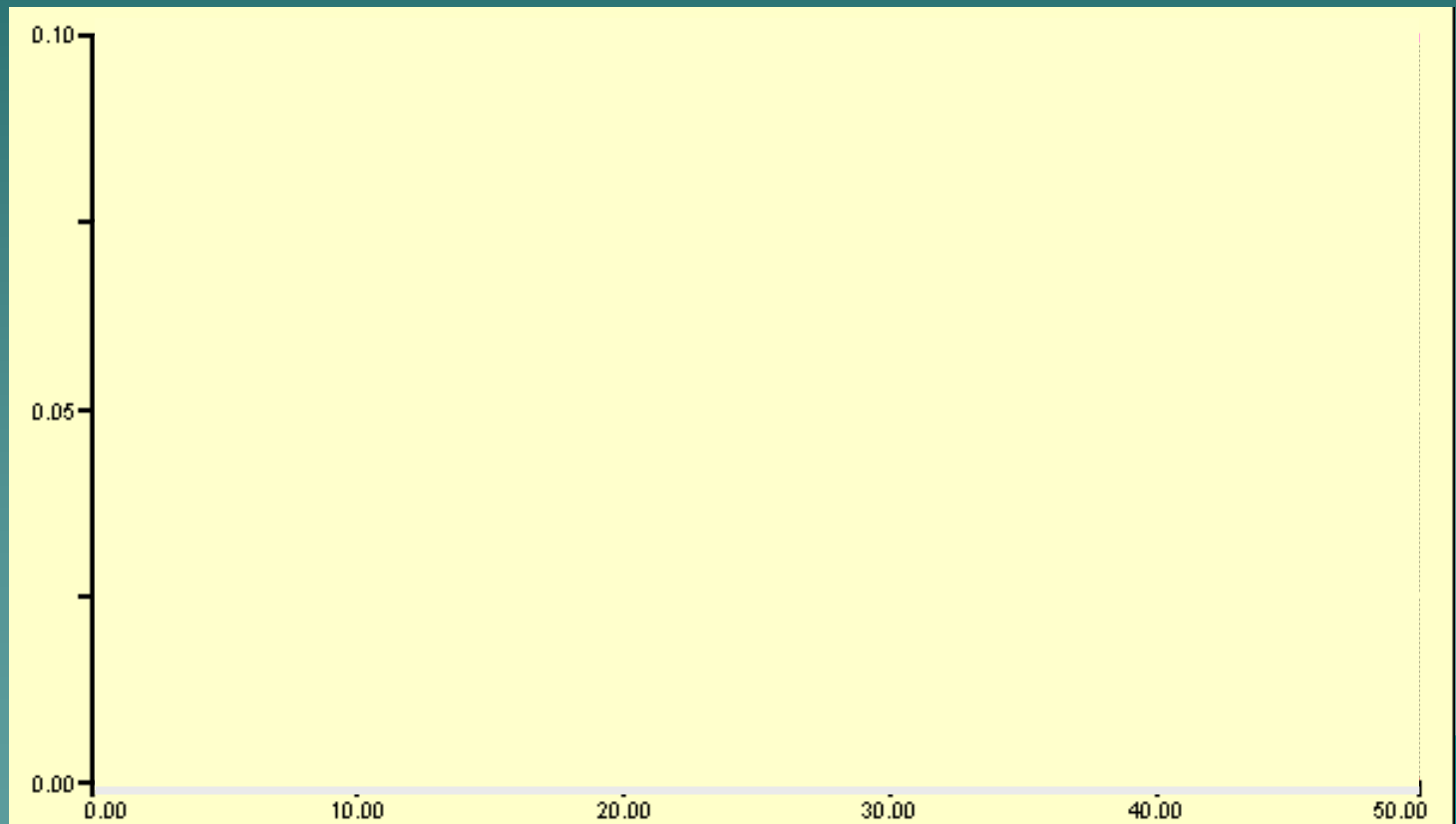
# Analiza ilościowa miareczkowanie kompleksometryczne

## Miareczkowanie jon metalu – EDTA z użyciem czerni eriochromowej T

1 – jon metalu

2 – kompleks EDTA z metalem

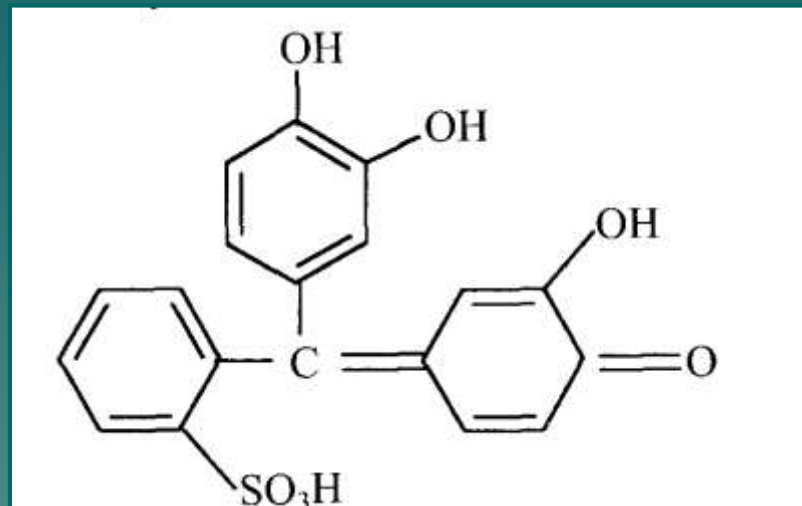
3 – EDTA



Wskaźnik:

## Fiolet pirokatechinowy

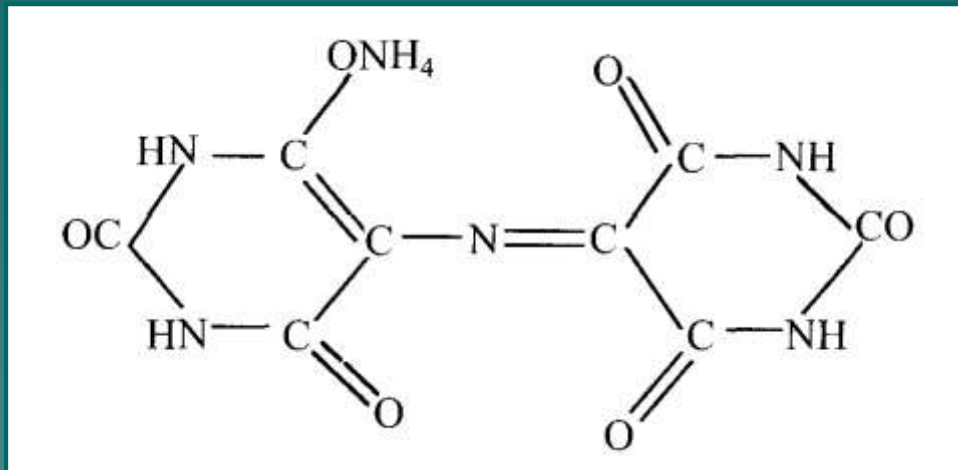
- w roztworach o pH poniżej 1,5 istnieje niezjonizowana postać tego wskaźnika o zabarwieniu czerwonym
- w miarę wzrostu pH następuje stopniowa dysocjacja grup fenolowych i związana z tym zmiana zabarwienia odpowiednio przy pH 1,5-6 na żółtą,
- przy pH 6-9 fioletową
- w zakresie pH 9-13 fioletowoczerwoną
- powyżej pH 13 niebieską.



Fiolet pirokatechinowy stosuje się do oznaczania w środowisku kwasowym kationów bizmutu, technetu i toru, a w środowisku zasadowym kationów miedzi, kobaltu, niklu, kadmu, cynku, magnezu, manganu i ołowiu.

# Analiza ilościowa miareczkowanie kompleksometryczne

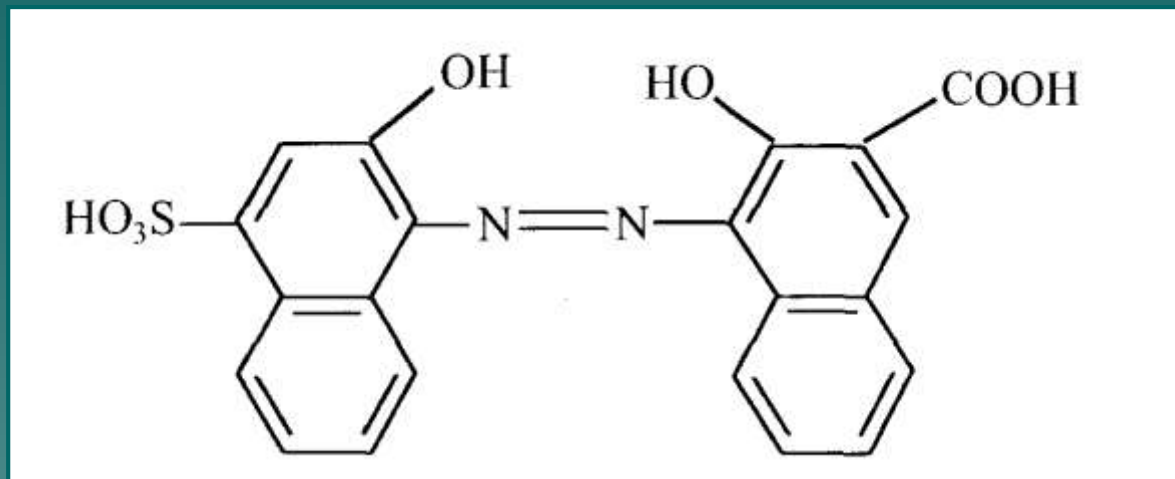
## MUREKSYD



- sól amonowa kwasu purpurowego
- w roztworach o pH < 9 wskaźnik ma barwę czerwono-fioletową
- przy wzroście pH, wskutek dysocjacji imidowych atomów wodoru, zabarwienie wskaźnika przechodzi w fioletowe.
- Mureksyd wykorzystywany był głównie jako wskaźnik podczas kompleksometrycznego oznaczania jonów wapnia w środowisku o pH 12-13



## KALCES



- Wskaźnik ten stosuje się głównie do oznaczania jonów wapnia, z którymi przy pH 12-13 tworzy kompleks o barwie czerwonego wina.
- Wolny wskaźnik ma niebieskie zabarwienie.
- Kalces również używa się w postaci mieszaniny z chlorkiem sodu w stosunku 1:100.

## PRZYKŁADY OZNACZEŃ KOMPLEKSONOMETRYCZNYCH

### Oznaczanie jonów cynku

- oznacza się miareczkując je bezpośrednio EDTA w roztworze zbuforowanym do pH ok. 10 wobec czerni eriochromowej T jako wskaźnika.
- w oznaczaniu przeszkadza obecność kationów szeregu metali: miedzi (II), kobaltu (III), niklu (II), manganu (II), magnezu, wapnia, glinu, tytanu (IV), żelaza (III), bizmutu (III), ołowiu (II).
- jony glinu, tytanu (IV), żelaza (III), bizmutu (III) i ołowiu (II) oddziela się przed oznaczaniem przez wytrącenie ich wodorotlenków amoniakiem
- do badanego roztworu dodaje się cyjanku potasu, który tworzy połączenia kompleksowe z jonami cynku, miedzi (II), kobaltu (II) i niklu (II)

# Analiza ilościowa miareczkowanie kompleksometryczne

- pozostałe w roztworze jony magnezu, wapnia i manganu (II) odmiareczkuje się roztworem EDTA, do zmiany barwy roztworu z fioletowej na **niebieską**
- kolejno demaskuje się jony cynku z kompleksu cyjankowego dodając roztworu aldehydu mrówkowego:



- uwolnione jony  $\text{Zn}^{2+}$  wiążą się z czernią eriochromową T - roztwór ponownie przybiera zabarwienie fioletowe
- jony cynku można już teraz oznaczyć miareczkując je roztworem EDTA do barwy niebieskiej, pochodzącej od uwolnionej z połączenia kompleksowego czerni eriochromowej T. Jony cynku można również oznaczać wobec wskaźnika redoks.

## Oznaczanie jonów bizmutu (III) w preparatach farmaceutycznych

- Kationy bizmutu (III) można oznaczać miareczkując bezpośrednio mianowanym roztworem EDTA w środowisku kwasowym o pH 2-3 wobec fioletu pirokatechinowego jako wskaźnika.
- Fiolet pirokatechinowy tworzy z jonami bizmutu (III) kompleks o barwie niebieskiej, przy czym wolny wskaźnik przy tym pH ma barwę żółtą.
- W oznaczaniu kationów bizmutu (III) nie przeszkadzają w większości kationy dwuwartościowe
- przeszkadzają natomiast kationy żelaza (III), rtęci (II), antymonu (III), cyrkonu (IV) i toru (IV) oraz aniony chlorkowe (możliwość hydrolizy do  $\text{BiOCl}$ ), fosforanowe, winianowe, cytrynianowe, szczawianowe i fluorkowe ze względu na ich właściwości kompleksotwórcze.
- powyższe kationy metali powinny być oddzielone przed miareczkowaniem jonów bizmutu.



# Analiza ilościowa miareczkowanie kompleksometryczne

## Zasady kompleksometrycznego oznaczania jonów metali w ich mieszaninach

- Wersenian disodu nie jest odczynnikiem selektywnym
- tworzy kompleksy chelatowe prawie ze wszystkimi wielowartościowymi jonami metali
- znaczne zwiększenie selektywności uzyskać umożliwiające oznaczenie żądanego pierwiastka w obecności innych kationów można przez odpowiedni dobór warunków analizy
- Najważniejszymi sposobami zwiększenia selektywności są:
  - dobór właściwego pH środowiska przez zastosowanie odpowiednich roztworów buforowych, np. przy pH 2 można miareczkować jony  $\text{Fe}^{3+}$  (które tworzą przy tym pH dostatecznie trwałe kompleksy) bezpośrednio pomimo obecności jonów wapnia, magnezu, glinu czy manganu (III) (które w tak kwasowym środowisku praktycznie nie tworzą kompleksów z EDTA).
  - maskowanie, czyli związanie przeszkadzających kationów w takie związki, których trwałość jest większa w warunkach oznaczania od trwałości ich połączeń kompleksowych z EDTA. Najczęściej do maskowania jonów  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  stosuje się cyjanek potasu, do maskowania  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  i  $\text{Mn}^{2+}$  trietyloaminę

## PRZYKŁADY KOMPLEKSONOMETRYCZNEGO OZNACZANIA MIESZANIN JONÓW METALI

### Oznaczanie jonów wapnia obok jonów magnezu

- należy przeprowadzić miareczkowanie roztworem EDTA dwóch jednakowych próbek
- w jednej próbce oznacza się całkowitą zawartość jonów wapnia i magnezu, w drugiej oznacza się same jony wapnia
- kompleksy EDTA zarówno z jonami wapnia, jak i z jonami magnezu są bezbarwne, dlatego jak w większości przypadków istnieje konieczność zastosowania odpowiednich wskaźników

# Analiza ilościowa miareczkowanie kompleksometryczne

➤ w przypadku oznaczania łącznej zawartości tych jonów stosuje się najczęściej czerń eriochromową T, która tworzy z jonami wapnia i magnezu **czerwone** połączenia kompleksowe. W punkcie równoważnikowym, kiedy jony tych metali zostają wyparte z połączeń ze wskaźnikiem wskutek tworzenia bardzo trwałych kompleksów z EDTA, roztwór zmienia barwę na *niebieska* pochodzącą od wolnego wskaźnika. Reakcja przebiega według schematu:



*czerwony*

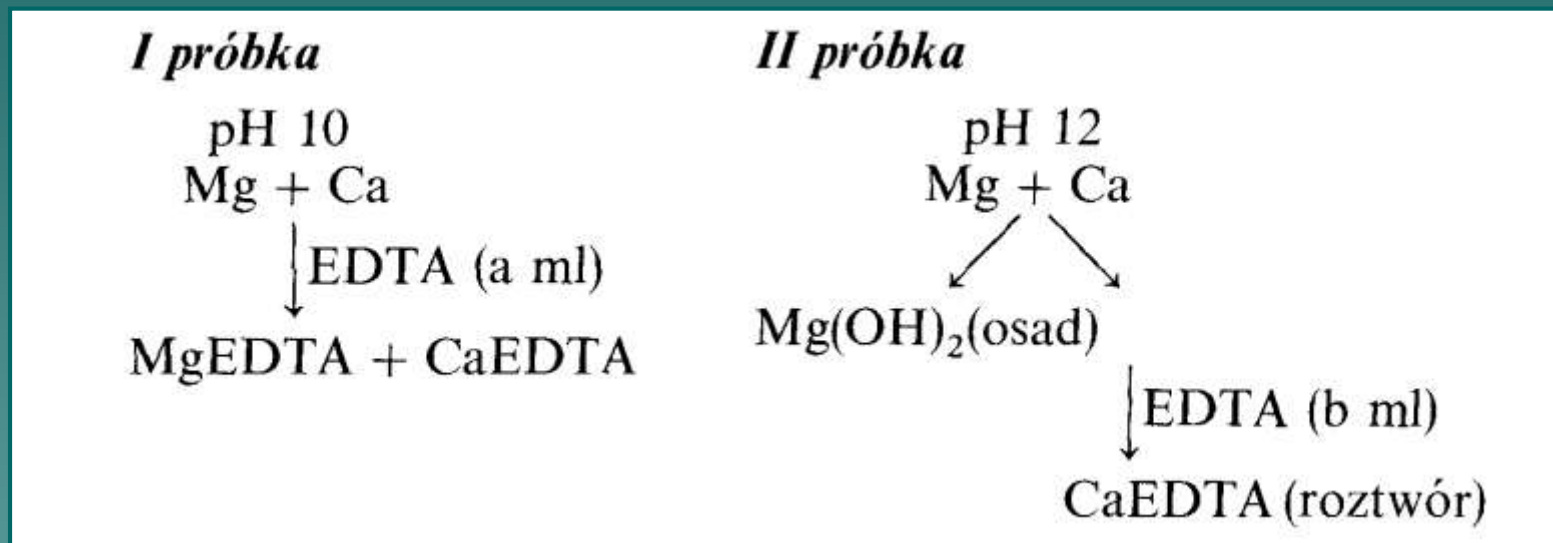
*niebieski*

➤ miareczkowanie sumy jonów wapnia i magnezu przeprowadza się zwykle przy pH 10 - 10,5, ponieważ przy tym pH różnica między barwą wolnego wskaźnika, a barwą jego kompleksu z oznaczanymi kationami jest największa.

➤ drugą próbkę zawierającą mieszaninę jonów wapnia i magnezu miareczkuje się w środowisku silnie zasadowym - przy pH 12 (b ml EDTA). Jony magnezu przy takim pH wytrącają się z roztworu w postaci wodorotlenku i nie przeszkadzają w oznaczeniu samych jonów wapnia aż do zawartości 50-70 mg/l. Jako wskaźnik w tym miareczkowaniu stosuje się na ogół fluorekson lub kalces.

# Analiza ilościowa miareczkowanie kompleksometryczne

- Z różnicy objętości roztworu EDTA zużytego na zmiareczkowanie sumy jonów wapnia i magnezu i objętości zużytej na zmiareczkowanie samego wapnia oblicza się zawartość magnezu (a-b ml).



- W oznaczaniu tą metodą jonów wapnia i magnezu przeszkadzają jony miedzi (II), baru, azela (III), cynku, manganu (II) i glinu, dlatego muszą być przed rozpoczęciem oznaczania usunięte z roztworu przez wytrącenie lub skompleksowanie.

## Oznaczanie jonów żelaza (III) obok jonów glinu

- Żelazo trójwartościowe tworzy z EDTA jeden z najtrwalszych kompleksów
- Kompleks ten, o barwie *żółtej*, wykazuje dużą trwałość nawet w środowisku silnie kwasowym i dlatego jony żelaza (III) można miareczkować bezpośrednio w obecności większości innych kationów.
- Oznaczając jony żelaza (III) obok jonów glinu analizowany roztwór doprowadza się do pH 13 i miareczkuje mianowanym roztworem EDTA wobec kwasu salicylowego jako wskaźnika.
- W tych warunkach jony żelaza (III) tworzą trwałe połączenie kompleksowe z wersenianem, natomiast jony glinu nie tworzą trwałych kompleksów.
- Po zmiareczkowaniu jonów żelaza (III) w tym samym roztworze można oznaczać jony glinu po uprzednim doprowadzeniu roztworu do pH 3 - 8.
- W temperaturze pokojowej reakcja jonów glinu z EDTA przebiega powoli, dlatego roztwór podgrzewa się zwykle do temperatury wrzenia.

# Analiza ilościowa miareczkowanie kompleksometryczne

## Kompleksometryczne oznaczanie jakości wody

### Ocena jakości wody

#### **Woda do picia i zastosowań gospodarczych –**

powinna być przede wszystkim nieszkodliwa dla zdrowia człowieka i zwierząt oraz czysta i smaczna. Nie powinna zatem zawierać dużej ilości bakterii - miano coli ok. 50, zawiesin, soli manganu poniżej 0,1 mg/dm<sup>3</sup> i żelaza poniżej 0,3 mg/dm<sup>3</sup>. Powinna natomiast zawierać w niewielkich stężeniach sole wapnia i magnezu - do 7 mval/dm<sup>3</sup> oraz rozpuszczony CO<sub>2</sub>. Pożądana jest zawartość mikroelementów.

#### **Woda dla przemysłu spożywczego –**

powinna odpowiadać tym samym kryteriom jak woda do picia, lecz w przypadku np. browarów powinna zawierać mniejszą ilość rozpuszczonych soli (być miękka), mleczarni - nie zawierać rozpuszczonego tlenu, zdecydowanie mniej bakterii, soli żelaza i manganu.

#### **Woda dla innych gałęzi przemysłu –**

dla wody do picia i przemysłu spożywczego uwzględnia się przede wszystkim wymagania sanitarne, to dla wód przemysłowych zasadniczą rolę odgrywa jej skład chemiczny oraz parametry fizyczne. Woda powinna zatem być miękka - nie zawierać rozpuszczonych soli i gazów. Powinna posiadać w miarę stałą temperaturę, niezależnie od pory roku. Nie zawierać zanieczyszczeń stałych pochodzenia organicznego i nieorganicznego.

## Kompleksometryczne oznaczanie jakości wody

### Wskaźniki chemiczne wody

**Odczyn**- wskazuje on, czy woda jest kwaśna czy alkaliczna. Odczyn większości wód naturalnych waha się w granicach 6,8-8,5 pH.

**Zasadowość** - jest to własność wody spowodowana obecnością wodorotlenków, wodorowęglanów i węglanów  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ . Zasadowość może być zatem pochodzenia wodorowęglanowego, węglanowego i wodorotlenowego.

Oznacza się dwa rodzaje zasadowości:

- **typu "p"** przez miareczkowanie HCl wobec fenoloftaleiny jako wskaźnika (pH przejścia = 7), wywołana przez wodorotlenki
- **typu "m"** przez miareczkowanie HCl wobec oranżu metylowego jako wskaźnika (pH przejścia = 4,3) jest sumą zasadowości wywołanych przez węglany, wodorowęglany, jednowodorofosforany, dwupodstawione itd. aż do pH = 4,3.

# Analiza ilościowa miareczkowanie kompleksometryczne

## Kompleksometryczne oznaczanie jakości wody

### Wskaźniki chemiczne wody

**Utlenialność** (ChZT) - służy do określenia substancji organicznych zawartych w wodzie. Oznacza się ją kilkoma metodami. Wartość ChZT oznaczana metodą nadmanganianową jest umowna, gdyż tylko ok. 60% substancji organicznych zawartych w wodzie ulega utlenieniu. Gdy ilość jonów  $\text{Cl}^-$  jest mniejsza od  $300 \text{ mg/dm}^3$ , utlenialność oznacza się w środowisku kwaśnym. Jeśli zawartość chlorków przewyższa  $300 \text{ mg/dm}^3$ , należy stosować oznaczanie w środowisku zasadowym.

### Wskaźniki bakteriologiczne

Stopień zanieczyszczenia wody bakteriami określa się na podstawie liczby bakterii w  $1 \text{ cm}^3$ . Ocena wody pod względem sanitarno-epidemiologicznym odbywa się na podstawie miano coli (bakterii okrężnicy). Okrężnica, to odcinek jelita grubego. Miano coli oznacza najmniejszą objętość wody w  $\text{cm}^3$ , w której wykryto 1 bakterię okrężnicy. Bakterie te nie są szkodliwe dla zdrowia człowieka, ale ich występowanie sugeruje możliwość istnienia w wodzie również bakterii chorobotwórczych. Im mniejsze jest miano coli, tym woda jest bardziej zanieczyszczona. Dla wody nadającej się do picia powinno wynosić 10-50.



# Analiza ilościowa miareczkowanie kompleksometryczne

## Kompleksometryczne oznaczanie jakości wody

### Wskaźniki chemiczne wody

**Twardość** - jest to zawartość jonów wapniowych i magnezowych w wodzie. Do wyrażania twardości stosowane są tzw. stopnie twardości:

- niemiecki stopień twardości ( $^{\circ}n$ ) odpowiadający zawartości soli wapniowych i magnezowych równoważnej 10 mg CaO w 1 dm<sup>3</sup> wody,
- francuski stopień twardości ( $^{\circ}f$ ) odpowiadający zawartości soli wapniowych i magnezowych równoważnej 10 mg CaCO<sub>3</sub> w 1 dm<sup>3</sup> wody,
- angielski stopień twardości ( $^{\circ}$ Clarka) odpowiadający zawartości soli wapniowych i magnezowych równoważnej 14,3 mg CaCO<sub>3</sub> w 1 dm<sup>3</sup> wody.

### Twardość przemijająca – węglanowa.

Gotowanie wody usuwa twardość przemijającą:



część węglanów pozostaje w wodzie w postaci rozpuszczonej (MgCO<sub>3</sub>) który dopiero po długotrwałym gotowaniu próbki rozkłada się na:

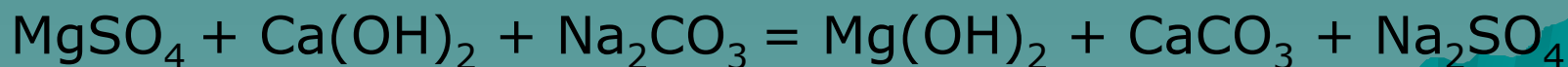
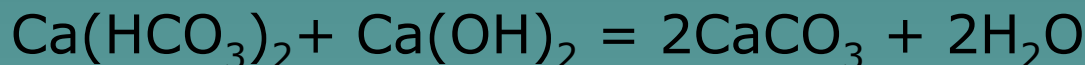
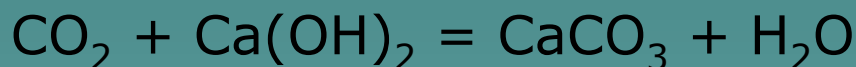
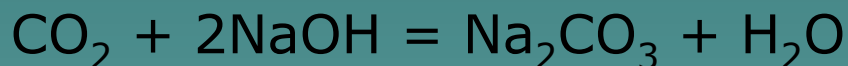
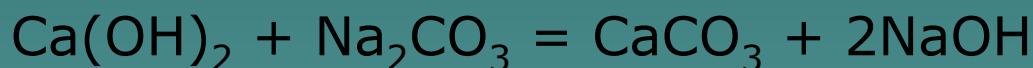


**Twardość stała** – niewęglanowa - pozostaje w wodzie po doprowadzeniu jej do wrzenia pod normalnym ciśnieniem.

**Twardość przemijająca jest mniejsza od twardości węglanowej**

## Zmiękczenie wody

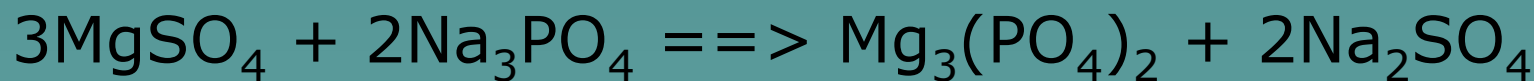
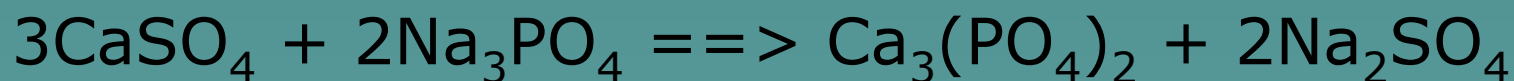
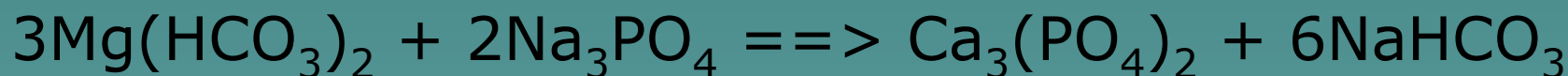
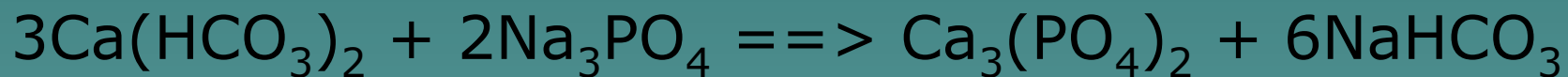
**Zmiękczenie metodą wapno - soda** jest jedną z metod zmiękczenia strąceniowego. Prowadzi się ją w podwyższonej temperaturze ok. 60 - 80°C. Dodatek wapna  $\text{Ca(OH)}_2$  powoduje strącenia węglanów wapnia, soda  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  strąca sole powodujące twardość niewęglanową. Zachodzą następujące reakcje:



## Zmiękczenie wody

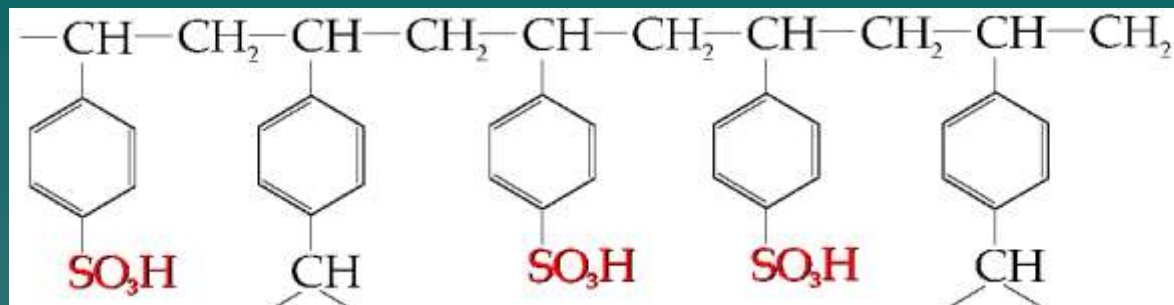
### Zmiękczenie fosforanami

pozwała na usunięcie twardości węglanowej i niewęglanowej. Najlepsze efekty udaje użycie fosforanu trójsodowego  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Ponieważ jest to metoda kosztowna, stosuje się ją jako proces końcowy po wstępnym zmiękczeniu metodą wapno-soda. Procesowi towarzyszą następujące reakcje:



# Analiza ilościowa miareczkowanie kompleksometryczne

## Zmiękczenie wody



Metoda jonitową  
jonity dzieli się na **kationity i anionity**. Grupami funkcyjnymi w kationitach są grupy kwasowe takie jak: RjSO<sub>3</sub>H (mocne) i RjCOOH (słabe). W anionitach grupami funkcyjnymi są grupy aminowe np. -NH<sub>2</sub> (słabe), -NHR, -NR<sub>2</sub> (średnie) bądź też czwartorzędowe grupy amoniowe -[NR<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (silne).

## zmiękczenia, a demineralizacji wody

### Zasada działania jonitów

**Kationit:**



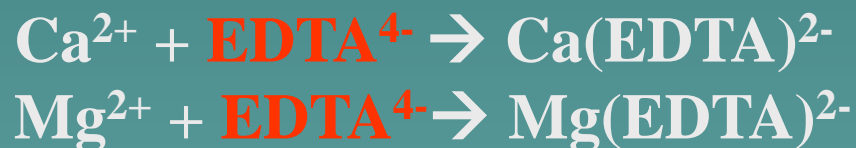
**Anionit:**



## Kompleksometryczne oznaczanie jakości wody

Stałymi składnikami wody są między innymi sole wapnia i magnezu. W analityce chemicznej twardość wody sprowadza się do oznaczenia zawartości sumy jonów  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$ .

Zasada oznaczenia twardości wody (sumy  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$ ) polega na zmiareczkowaniu tych substancji w określonej ilości wody za pomocą zmianowanego roztworu EDTA, wobec czerni eriochromowej T – jako wskaźnika w środowisku o  $\text{pH} \gg 10,0$ .





**PRZYKŁAD 1.** Odważkę węglanu wapnia o masie 0,1000 g rozpuszczono w roztworze 2 mol/l HCl, a po zobojętnieniu i dodaniu roztworu NaOH miareczkowano wobec kalcesu lub mureksydu. Zużyto 27,0 ml EDTA. Jakie jest stężenie molowe roztworu EDTA?

## ROZWIĄZANIE

Rozwiązanie. Liczba moli  $\text{CaCO}_3$  jest równa liczbie moli Ca i wynosi w odważce  $m/M_{\text{CaCO}_3} = 0,1/100,1$ .

Liczba moli EDTA zużyta na zmiareczkowanie wynosi  $\frac{c \cdot 27}{1000}$ .

Ponieważ mol wapnia reaguje z molem EDTA, liczba moli Ca, która przereagowała, równa się liczbie cząsteczek EDTA ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ , patrz p. 3.5.1)



$$\frac{0,1}{100,1} = \frac{c \cdot 27}{1000}$$

$$c = \frac{1000 \cdot 0,1}{100,1 \cdot 27} = 0,037 \text{ mol/l}$$



**PRZYKŁAD 2.** Ile gramów wersenianu \* disodu ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) należy rozpuścić w 250 ml wody, aby otrzymać roztwór o stężeniu 0,05 mol/l?

## ROZWIĄZANIE

Rozwiązanie. Masa molowa  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 372,10$  g/mol. Roztwór o stężeniu 0,05 mol/l będzie zawierał  $(372,10 \cdot 0,05)$  g wersenianu w 1 litrze, a w 250 ml roztworu

$$m = \frac{372,10 \cdot 0,05 \cdot 250}{1000} = 4,65 \text{ g}$$



**PRZYKŁAD 3.** Ile gramów wersenianu disodu należy rozpuścić w 1000 ml roztworu, aby otrzymać roztwór o mianie 0,001 g Ca?

## ROZWIĄZANIE

Rozwiązanie. Z określenia miana wypływa, że 1 ml roztworu EDTA będzie odpowiadał 0,001 g Ca, czyli 1000 ml EDTA odpowiada 1 g Ca. Liczba moli wapnia w 1 g

$$1/40,08 = 0,025$$

przecaguje z 0,025 mol EDTA, które będzie się znajdować w litrze. Stężenie molowe roztworu EDTA wynosi więc 0,025 mol/l. Ilość gramów wersenianu, które należy rozpuścić w 1000 ml, aby otrzymać taki roztwór

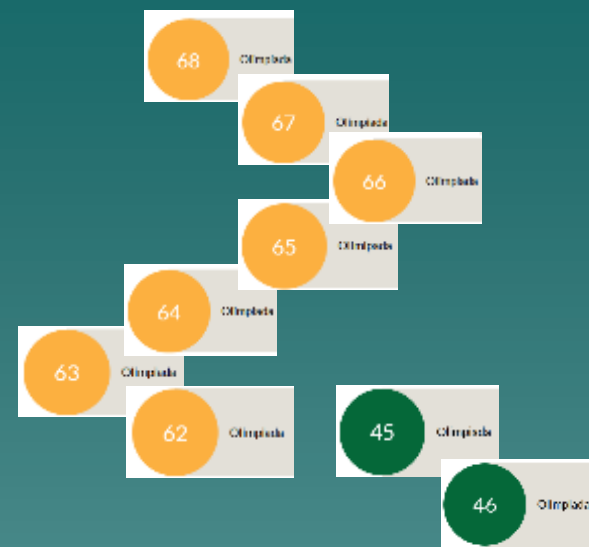
$$0,025 \cdot 372,10 = 9,302 \text{ g}$$



# PRZYKŁADY ZADAŃ OBLICZENIOWYCH

[https://www.olchem.edu.pl/kategoria\\_zadan/olimpiady-krajowe/](https://www.olchem.edu.pl/kategoria_zadan/olimpiady-krajowe/)

## BONUSIK ...



[https://www.olchem.edu.pl/kategoria\\_zadan/olimpiady-miedzynarodowe/](https://www.olchem.edu.pl/kategoria_zadan/olimpiady-miedzynarodowe/)

2020	2019	2018	2017	2016	2015				
Istanbul Turcja	Paryż Francja	Bratysława; Praga Słowacja; Czechy	Nakhon Pathom Tajlandia	Tbilisi Gruzja	Baku Azerbejdżan				
	2014	2013	2012	2011	2010	2009			
	Hanoi Wietnam	Moskwa Rosja	Waszyngton USA	Ankara Turcja	Tokio Japonia	Cambridge Wielka Brytania			
		2008	2007	2006	2005	2004	2003	2002	2001
		Budapeszt Węgry	Moskwa Rosja	Gyeongsan Korea Południowa	Tajpej Tajwan	Kilonia Niemcy	Ateny Grecja	Groningen Holandia	Bombaj Indie

## Zadanie 2B

### Równowaga reakcji kompleksowania jonów miedzi amoniakiem

Zmieszano po 50 cm<sup>3</sup> roztworu Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> o stężeniu 2×10<sup>-4</sup> mol/dm<sup>3</sup> i amoniaku o stężeniu 0,2 mol/dm<sup>3</sup>. Oblicz stosunek stężenia wolnych jonów Cu<sup>2+</sup> do całkowitego stężenia wszystkich form Cu(II) w roztworze:

- bezpośrednio po zmieszaniu roztworów (można zaniedbać ubytek NH<sub>3</sub> związany z kompleksowaniem Cu<sup>2+</sup>),
- po dodaniu do powstałego roztworu 5 cm<sup>3</sup> kwasu solnego o stężeniu 1 mol/dm<sup>3</sup>,
- po dodaniu jeszcze 10 cm<sup>3</sup> kwasu solnego o stężeniu 1 mol/dm<sup>3</sup>.

Dla kompleksów Cu<sup>2+</sup> - NH<sub>3</sub>: log β<sub>1</sub> = 4,1   log β<sub>2</sub> = 7,6   log β<sub>3</sub> = 10,5   log β<sub>4</sub> = 12,6.  
K<sub>a</sub> NH<sub>4</sub><sup>+</sup> = 6,3×10<sup>-10</sup>



## ROZWIĄZANIE

### Rozwiązanie zadania 2B

Stosunek stężenia wolnych jonów Cu<sup>2+</sup> do całkowitego stężenia Cu(II), x, można wyrazić następująco:

$$x = [\text{Cu}^{2+}] / \{ [\text{Cu}^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \}$$

Przyjmując, że stężenie określonego kompleksu Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>i</sub><sup>2+</sup> można ogólnie opisać równaniem:

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_i^{2+}] = \beta_i [\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3]^i$$

Wówczas, podstawiając to do wyrażenia na x otrzymamy:

$$x = 1 / \{ 1 + \beta_1 [\text{NH}_3] + \beta_2 [\text{NH}_3]^2 + \beta_3 [\text{NH}_3]^3 + \beta_4 [\text{NH}_3]^4 \}$$

- a) Bezpośrednio po zmieszaniu roztworów:

$$[\text{NH}_3] = (0,2 \cdot 50) / 100 = 0,10 \text{ mol/dm}^3$$

Po podstawieniu do wyrażenia na x otrzymamy  $x = 2,3 \times 10^{-9}$ .

- b) Po dodaniu HCl część NH<sub>3</sub> zostanie zobojętniona. Po reakcji:

$$[\text{NH}_3] = (0,2 \cdot 50 - 5 \cdot 1) / 105 = 0,048 \text{ mol/dm}^3$$

Po podstawieniu do wyrażenia na x otrzymamy  $x = 4,2 \times 10^{-8}$ .

- c) Wprowadzono nadmiar HCl. Po zobojętnieniu NH<sub>3</sub>:

$$[\text{H}^+] = (15 \cdot 1 - 0,2 \cdot 50) / 115 = 0,043 \text{ mol/dm}^3$$

Ze stałej dysocjacji NH<sub>4</sub><sup>+</sup> K<sub>a</sub> = [H<sup>+</sup>][NH<sub>3</sub>]/[NH<sub>4</sub><sup>+</sup>] wyprowadzamy:

$$[\text{NH}_3] = K_a [\text{NH}_4^+] / [\text{H}^+]. \text{ Przyjmując, że } [\text{NH}_4^+] = (0,2 \cdot 50) / 115 \text{ mol/dm}^3 = 0,087 \text{ mol/dm}^3. \text{ Po}$$

podstawieniu otrzymamy:  $[\text{NH}_3] = 1,3 \times 10^{-9} \text{ mol/dm}^3$ .

Podstawiając to do wyrażenia na x, otrzymamy  $x = 1$ . Oznacza to, że przy nadmiarze mocnego kwasu kompleksy Cu<sup>2+</sup> uległy całkowitemu rozkładowi. Wówczas jony Cu<sup>2+</sup> istnieją praktycznie tylko w postaci akwojonów.