

Wprowadzenie

Twardością wody nazywamy zjawisko występowania w niej jonów metali wielowartościowych (tj. o ładunku 2 i większym). Spośród nich najczęściej spotyka się w wodzie jony wapnia (Ca^{2+}) i magnezu (Mg^{2+}), rzadziej także kationy żelaza(II) (Fe^{2+}) i żelaza(III) (Fe^{3+}), kationy cynku (Zn^{2+}), glinu (Al^{3+}) i manganu (Mn^{2+}). Wymienione jony dostają się do wody w wyniku naturalnie zachodzących procesów roztwarzania minerałów w wodzie, zaś nadmiarowe ilości jonów metali są wprowadzane do wody głównie ze źródeł przemysłowych.

Twardością całkowitą lub **twardością ogólną** wody (**TH**, z ang. *total hardness*) nazywamy sumę stężeń jonów wapnia, magnezu, żelaza(II) i manganu(II), przy czym największy udział w twardości całkowitej mają kationy Ca^{2+} i Mg^{2+} . Z tego względu przelicza się twardość całkowitą na tlenek wapnia (CaO), tzn. wyraża się ją w taki sposób, jak gdyby jedyną przyczyną twardości było rozpuszczenie w wodzie tlenku wapnia.

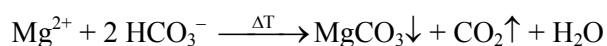
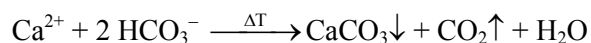
W zależności od obecnych w wodzie anionów wyróżniamy dwa rodzaje twardości:

- **twardość węglanowa** (zwana **przemijającą** lub **nietrwałą**) związana jest z obecnością w wodzie głównie wodorowęglanu wapnia ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$) i wodorowęglanu magnezu ($\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$),
- **twardość niewęglanowa** (zwana **trwałą**) jest generowana przez sole innych kwasów, np. chlorki, siarczany(VI) i azotany(V).

W łatwy sposób usuwa się twardość węglanową wody. Wystarczy bowiem ją zagotować, gdyż jony wodorowęglanowe są nietrwałe termicznie i pod wpływem ogrzania przekształcają się w jony węglanowe, które tworzą z jonami wapnia i magnezu trudno rozpuszczalne osady węglanu wapnia (CaCO_3) i węglanu magnezu (MgCO_3). Zachodzą reakcje w formie cząsteczkowej:



oraz jonowej:



Skutkiem wytrącania osadów CaCO_3 i MgCO_3 jest zmniejszenie ilości jonów wapnia i magnezu rozpuszczonych w wodzie, czyli zmniejszenie twardości wody. Efekty tych reakcji łatwo zaobserwować jako osad tworzący się po pewnym czasie w czajniku, w którym gotowana jest woda. Osad ten, który stanowi mieszaninę węglanów (głównie wapnia i magnezu, ale także innych metali), nazywa się **kamieniem kotłowym**.

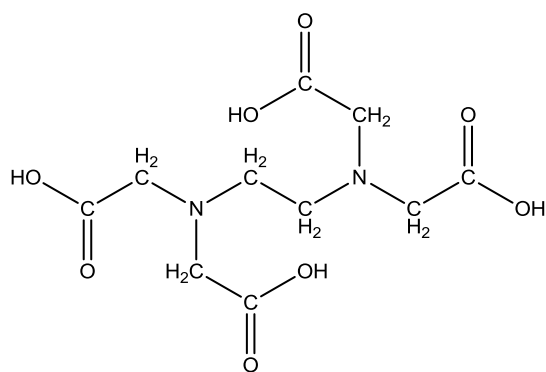
W podobny sposób nie daje się zmniejszyć twardości niewęglanowej (pochodzącej od chlorków, siarczanów(VI) i azotanów(V) wapnia, magnezu i innych metali), dlatego twardość ta nosi nazwę twardości trwałej.

Twardość wody jest jej negatywną cechą w kontekście zastosowań przemysłowych. Twarda woda trudniej zwilża powierzchnie, na skutek czego trudniej jest za jej pomocą oczyścić zabrudzone elementy. Ponadto, w twardej wodzie większe jest zużycie mydła i innych detergentów anionowych (np. alkilosulfonianów, alkilosiarczanów(VI)), gdyż wytrącają się one w postaci trudno rozpuszczalnych soli wapniowych i magnezowych.

Istotna zatem wydaje się znajomość metody oznaczania twardości wody. O ile twardość węglanową można oznaczyć **acydymetrycznie** (miareczkując rozpuszczone w wodzie wodorowęglany za pomocą roztworu kwasu solnego wobec oranżu metylowego), o tyle twardość całkowitą oznacza się najczęściej **kompleksometrycznie**.

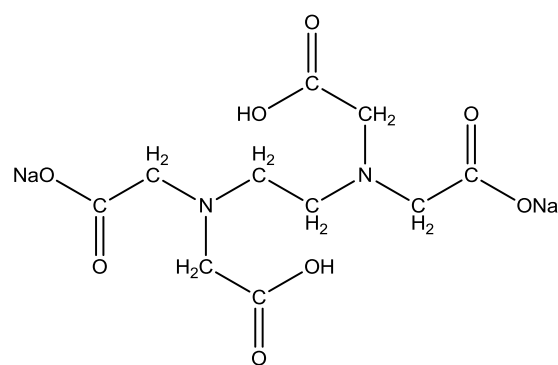
Miareczkowanie kompleksometryczne polega na dodawaniu do badanej próbki (analitu) małymi porcjami roztworu odczynnika kompleksującego (liganda), który w możliwie szybki i selektywny sposób reaguje z oznaczaną substancją, tworząc trwałe połączenia koordynacyjne.

Najczęściej stosowanym rodzajem kompleksometrii jest tzw. **kompleksonometria**, w której wykorzystuje się roztwory kompleksonów. **Kompleksony** są odczynnikami wprowadzonymi do analizy chemicznej w połowie XX wieku przez Gerolda Schwarzenbacha; pod względem chemicznym są to kwasy aminopolikarboksylowe oraz ich sole. Najważniejszymi przedstawicielami kompleksonów są: kwas etylenodiaminotetraoctowy (EDTA), czyli **kompleksyon II**, oraz jego sól disodowa (o nazwie handlowej: wersenian sodu, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}$), czyli **kompleksyon III**. Sól disodowa EDTA jest stosowana częściej ze względu na jej lepszą rozpuszczalność w wodzie. Poniżej przedstawiono wzory strukturalne obu kompleksonów.



Kompleksyon II

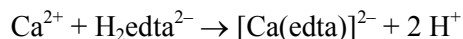
(kwas etylenodiaminotetraoctowy, EDTA)



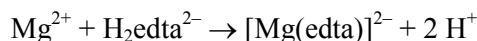
Kompleksyon III

(sól disodowa EDTA)

Oznaczenie kompleksonometryczne prowadzi się wkraplając powoli do badanej próbki roztwór kompleksonu III (soli EDTA) o znanym stężeniu. Zachodzi wówczas reakcja, w której powstają kompleksy metali z czteroujemnym ligandem edta. Przykładowo jony wapnia reagują zgodnie z równaniem reakcji:



a jony magnezu:

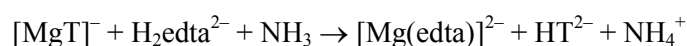
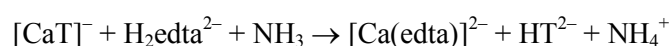


Niezależnie od rodzaju reagującego jonu, **stechiometria reakcji jest zawsze 1:1**, tzn. 1 mol jonów metalu reaguje z 1 molem soli EDTA.

Z powyższych równań wynika, że wraz z przebiegiem reakcji spada pH środowiska (zwiększa się jego kwasowość) wskutek wydzielania 2 jonów H^+ na każdy 1 jon metalu. Zbyt duży spadek pH jest w tej reakcji niekorzystny, dlatego stosuje się dodatek **buforu amonowego**. Jest to mieszanina amoniaku (NH_3) i jego soli z mocnym kwasem (np. chlorku amonu: NH_4Cl). Mieszanina ta jest w stanie utrzymywać relatywnie stałą wartość pH (około 9 – 10), nawet gdy w reakcji wydzielają się jony H^+ bądź OH^- , które mogą zmieniać odczyn roztworu. Działanie buforu polega zatem na neutralizowaniu jonów wodorowych i wodorotlenkowych celem zachowania niezmięnionej wartości pH.

Problemem w przeprowadzeniu zapisanych powyżej reakcji jest fakt, że wszystkie uczestniczące w niej reagenty są bezbarwne (przede wszystkim bezbarwne są tak jony Ca^{2+} , Mg^{2+} , jak i kompleksy $[\text{Ca}(\text{edta})]^{2-}$, $[\text{Mg}(\text{edta})]^{2-}$). Konieczne jest zatem użycie wskaźnika (indykatora), który wskaże koniec reakcji w momencie, w którym przereaguje stechiometryczna ilość jonów Ca^{2+} i Mg^{2+} . Rolę takiego wskaźnika dobrze odgrywa **czern eriochromowa T** (czern ET), której wzór zapisuje się często w skrótowej formie H_3T (podkreśla to, że jest to związek organiczny o charakterze słabego kwasu trójprotonowego, zawierający skomplikowany anion reszty kwasowej T^{3-}).

Czerń ET tworzy trwale i barwne kompleksy z jonami wapnia (Ca^{2+}) oraz magnezu (Mg^{2+}), jednak mniej trwale niż analogiczne kompleksy z edta. Dodatek czerni eriochromowej T na początku miareczkowania spowoduje powstanie winno-czerwonego zabarwienia, charakterystycznego dla połączeń wapń – czern ET ($[\text{CaT}]^-$) oraz magnez – czern ET ($[\text{MgT}]^-$). W miarę wprowadzania kolejnych porcji soli sodowej EDTA do roztworu będą zachodziły reakcje wymiany ligandów w kompleksach, tj. z mniej trwałych kompleksów $[\text{CaT}]^-$ i $[\text{MgT}]^-$ powstaną bardziej trwale (i bezbarwne) $[\text{Ca}(\text{edta})]^{2-}$ i $[\text{Mg}(\text{edta})]^{2-}$:



ponieważ w środowisku o pH około 9 – 10 (które zapewnia obecność buforu amonowego) czern ET występuje w formie anionu dwuujemnego (HT^{2-}) o barwie niebieskiej.

W trakcie miareczkowania będziemy zatem poszukiwać punktu końcowego (PK) w momencie zmiany barwy roztworu z winno-czerwonej na czysto niebieską. Niekiedy uchwycenie dokładnego momentu, w którym następuje ta zmiana, jest trudne, dlatego prowadzi się **miareczkowanie w obecności świadka**. Świadkiem jest roztwór zawierający czerń eriochromowa T oraz bufor amonowy, lecz zamiast badanej próbki obecna jest w nim woda destylowana (niezawierająca jonów Ca^{2+} i Mg^{2+}). Roztwór ten ma „wzorcowo” niebieską barwę pochodzącą wyłącznie od anionu HT^{2-} i do takiej barwy należy doprowadzić miareczkowaną próbkę.

Na podstawie równania reakcji można wyciągnąć wniosek, że liczba moli zużytej soli sodowej EDTA (titranta) odpowiada sumie liczby moli jonów wapnia, magnezu oraz innych odpowiedzialnych za twardość ogólną wody. Zgodnie z konwencją przyjmuje się, że w twardej wodzie występują wyłącznie jony wapnia, czyli liczba moli zużytego kompleksonu III jest równa liczbie moli jonów wapnia:

$$n_{\text{Ca}^{2+}} = n_{\text{EDTA}}$$

Z kolei liczbę moli soli EDTA wyraża się za pomocą stężenia roztworu i średniej objętości zużytego titranta:

$$n_{\text{EDTA}} = c_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}}$$

Łącząc te dwa wzory otrzymujemy:

$$n_{\text{Ca}^{2+}} = c_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}}$$

Należy zaznaczyć, że obliczona w ten sposób liczba moli jonów wapnia odpowiada zawartości kationów w pobranej próbce (o objętości 100 cm^3 , patrz: „Wykonanie”).

Istnieje kilka sposobów wyrażania twardości wody. Najpopularniejszym z nich jest zastosowanie **stopni niemieckich** ($^{\circ}\text{dH}$, z niem. *Grad deutscher Härte*). Jeden stopień niemiecki odpowiada obecności 10 mg tlenku wapnia (CaO) w 1 dm^3 wody.

Aby przeliczyć otrzymaną liczbę moli jonów wapnia na stopnie niemieckie należy zauważyć, że rozpuszczenie w wodzie 1 mola tlenku wapnia (CaO) spowoduje wprowadzenie do roztworu 1 mola jonów wapnia (Ca^{2+}), czyli:

$$n_{\text{CaO}} = n_{\text{Ca}^{2+}}$$

a po połączeniu wzorów:

$$n_{\text{CaO}} = c_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}}$$

1 mol tlenku wapnia ma masę $56,08 \text{ g}$ (masa molowa CaO wynosi $56,08 \text{ g/mol}$). Jeśli pomnożymy ostatnie równanie obustronnie przez masę molową CaO to otrzymamy masę tlenku wapnia zawartą w analizowanej próbce:

$$m_{\text{CaO}} = c_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}} \cdot M_{\text{CaO}} = c_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}} \cdot 56,08 \text{ g/mol}$$

Można teraz zastosować proporcję, w której obliczymy ilu stopniom niemieckim odpowiada obliczona masa tlenku wapnia wykorzystując fakt, że 10 mg CaO (0,010 g CaO) to 1°dH:

$$\begin{array}{rcl} 10 \text{ mg} & - & 1^\circ\text{dH} \\ m_{\text{CaO}} & - & x \end{array}$$

Z proporcji tej otrzymamy:

$$x = \frac{m_{\text{CaO}} \cdot 1^\circ\text{dH}}{0,010 \text{ g}} = \frac{c_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}} \cdot 56,08 \text{ g/mol} \cdot 1^\circ\text{dH}}{0,010 \text{ g}}$$

Należy zastosować kolejną proporcję, by wyliczyć, ilu stopniom niemieckim w 1 dm³ wody odpowiada obliczona „twardość” (x) dla pobranej próbki (o objętości 100 cm³, patrz: „Wykonanie”):

$$\begin{array}{rcl} x & - & V_{\text{próbki}} \\ \text{TH} & - & 1 \text{ dm}^3 \end{array}$$

Otrzymamy wówczas:

$$\text{TH} = \frac{x \cdot 1 \text{ dm}^3}{V_{\text{próbki}}} = \frac{c_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}} \cdot 56,08 \text{ g/mol} \cdot 1^\circ\text{dH} \cdot 1 \text{ dm}^3}{0,010 \text{ g} \cdot V_{\text{próbki}}}$$

Alternatywnym sposobem jest wyrażenie twardości wody w stopniach francuskich (°f). Jeden stopień francuski odpowiada obecności 10 mg węglanu wapnia (CaCO₃) w 1 dm³ wody. Obliczenia są bardzo podobne, pojawia się jednak czynnik 100,09 g/mol, odpowiadający masie molowej CaCO₃:

$$\text{TH} = \frac{c_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}} \cdot 100,09 \text{ g/mol} \cdot 1^\circ\text{f} \cdot 1 \text{ dm}^3}{0,010 \text{ g} \cdot V_{\text{próbki}}}$$

Woda użytkowa (kranowa) ma typowo twardość rzędu 10°dH i jest klasyfikowana jako woda miękka. W poniższej tabeli umieszczono podział wód ze względu na twardość.

Stopień twardości wody	TH [°dH]
woda bardzo miękka	< 5,6
woda miękka	5,6 – 11,2
woda średnio-twarda	11,2 – 19,6
woda twarda	19,6 – 30,8
woda bardzo twarda	> 30,8

Uwagi odnośnie do sposobu wykonania oznaczenia:

- wszelkie operacje przenoszenia roztworów należy wykonywać z bardzo dużą starannością, by w naczyniach z których przenosi się roztwór nie pozostało ani trochę analitu lub titranta,
- naczynia, do których przenosimy roztwory muszą być bezwzględnie czyste (jeśli nie są, można wymyć płynem do mycia naczyń, a jeśli to nie poskutkuje – etanolemowym roztworem KOH; po tych

czynnościach należy starannie wypłukać wnętrze naczynia, by pozbyć się najmniejszych resztek detergentu lub roztworu KOH);

- przed napełnieniem biurety roztworem titranta i ustawieniem poziomu zerowego cieczy należy kilka razy przepłukać biuretę przygotowanym roztworem titranta (by uniknąć rozcieńczenia roztworu miareczkującego kroplami wody pozostałymi w biurecie) i upewnić się, że stoi w statywie dokładnie pionowo,
- w podobny sposób należy postąpić z używaną pipetą, tzn. następnie przepłukać kilka razy roztworem, który ma być przenoszony,
- napełnianie biurety roztworem titranta należy prowadzić z użyciem czystego lejka (który po wlewaniu titranta należy wyjąć), wlewając roztwór powoli, po ściankach biurety, by nie doprowadzić do jego pienienia; roztworu wlewa się na początku wyraźnie ponad „zero” biurety, a następnie otwiera się kranik i powoli spuszcza nadmiar roztworu, aż dolna (ściśle: najniższa) część menisku cieczy będzie stykać się w jednym punkcie z kreską oznaczającą „zero cm³”,
- objętości titranta dodawać z biurety małymi porcjami (po kropli), starannie mieszając zawartość kolby stożkowej z analitem (ruchem poziomym, by zapobiec wychłapywaniu się roztworu na ścianki naczynia),
- należy pamiętać, że szybkość reakcji kompleksowania jest mniejsza niż szybkość reakcji zobojętniania, w okolicy punktu końcowego nie należy zatem zbyt pochopnie określać momentu zakończenia miareczkowania,
- pierwsze miareczkowanie wykonać bardzo starannie i powoli, a drugie i trzecie można przyspieszyć w ten sposób, że spuszcza się przybliżoną objętość titranta (mniejszą od objętości zużytej w pierwszym miareczkowaniu o około 1 – 2 cm³), a potem miareczkuje się powoli, dodając titranta kroplami,
- odczytu objętości zużytego roztworu titranta należy dokonywać po upływie około 1 minuty, by mogły spłynąć resztki roztworu titranta, które zwilżyły wewnętrzne ścianki biurety (w przeciwnym razie popełnia się tzw. **błąd spływu**),
- odczytując objętość zużytego titranta należy trzymać głowę dokładnie na wysokości menisku cieczy (trzeba kucnąć lub stanąć na stołku w razie potrzeby), w przeciwnym razie popełni się tzw. **błąd paralaksacyjny**.

Literatura

1. T. Lipiec, Z. S. Szmal, *Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej*, wyd. PZWL, Warszawa 1996 (rozdz. 6.2.3.1., 6.2.3.2.1., 6.2.3.2.3. – 6.2.3.2.4.).

Zagadnienia do opracowania przed przystąpieniem do ćwiczenia

1. Wyjaśnij pojęcia: twardość wody, twardość całkowita, twardość przemijająca, twardość trwała.
2. Zaproponuj sposób zmniejszenia twardości przemijającej wody. Podaj odpowiednie równania reakcji (w formie cząsteczkowej i jonowej).
3. Na czym polega miareczkowanie kompleksometryczne?
4. Jaka jest różnica pomiędzy kompleksometrią a kompleksonometrią?
5. W jaki sposób oznacza się twardość węglanową, a w jaki twardość ogólną?
6. Narysuj wzory strukturalne kompleksonów: II i III. Podaj ich nazwy.
7. Napisz w formie jonowej równania reakcji biegnące w trakcie oznaczania twardości wody wobec czerni eriochromowej T.
8. Na czym polega miareczkowanie wobec świadka?
9. W jakich jednostkach wyraża się twardość ogólną wody (TH)?

Obliczenia do wykonania przed przystąpieniem do ćwiczenia

Zadanie 1. Oblicz stężenie molowe roztworu soli disodowej EDTA powstałego w wyniku rozpuszczenia 18,612 g dihydratu wersenianu sodu ($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$) w 1 dm³ wody destylowanej.

Zadanie 2. Oznaczano twardość ogólną wody metodą kompleksonometryczną. W tym celu pobrano próbkę wody o objętości 100 cm³, dodano bufor amonowy i szczyptę czerni eriochromowej T, a następnie miareczkowano roztworem soli disodowej EDTA (kompleksonu III) o stężeniu 0,05024 mol/dm³ do zmiany barwy roztworu z winnoczerwonej na niebieską. Miareczkowanie wykonano trzykrotnie zużywając następujące objętości titranta: 20,05 cm³; 20,10 cm³; 20,10 cm³. Oblicz twardość badanej wody i wyraż ją w stopniach niemieckich i francuskich. Określ, do jakiej klasy twardości należy badana woda.

Wykonanie

Sporządzić roztwór kompleksonu III z fiksanalą. W tym celu ampulkę zawierającą dokładnie 18,612 g dihydratu wersenianu sodu ($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$) umieścić w czystej i suchej zlewce, a następnie rozbić za pomocą nóżki lejka. Kryształy soli przenieść do kolby miarowej o pojemności 1000 cm³, spłukując dokładnie wodą destylowaną jedynie resztki wersenianu sodu w zlewce oraz lejek. Do kolby dodać około 500 cm³ wody destylowanej, wymieszać ruchem poziomym, zatkać korkiem i odstawić do następnych zajęć. W tym czasie odważka kompleksonu III ulegnie

rozpuszczeniu. Po upływie tygodnia dopełnić do kreski wodą destylowaną roztwór w kolbie miarowej i dokładnie wymieszać.

Przygotować 10 cm³ buforu amonowego o pH = 10. W tym celu odważyć na wadze 0,7 g chlorku amonu (NH₄Cl), odważkę przenieść do małej zlewki i rozpuścić w 5,7 cm³ stężonego roztworu amoniaku (NH₃). Po rozpuszczeniu dodać 4 cm³ wody destylowanej i wymieszać.

Odważyć na wadze 0,1 g czerni eriochromowej T oraz 10 g chlorku sodu (NaCl). Odważki przenieść do moździerza i dokładnie rozetrzeć za pomocą tłuczka.

Napełnić biuretę przygotowanym roztworem soli EDTA. Zwrócić uwagę na to, by biureta była czysta i stała w statywie dokładnie pionowo.

Czystą zlewkę przepłukać wielokrotnie wodą z kranu, następnie napełnić ją wodą. Pobrać za pomocą pipety 100 cm³ wody do oznaczania i przenieść do kolby stożkowej. Dodać 2 cm³ przygotowanego buforu amonowego i szczyptę czerni eriochromowej T rozartej z chlorkiem sodu (NaCl). Miareczkować przygotowaną próbkę roztworem soli EDTA do zmiany zabarwienia z winnoczerwonego na niebieskie (można przy tym posłużyć się tzw. świadkiem). Powtórzyć miareczkowanie dwukrotnie, a z uzyskanych wyników obliczyć twardość ogólną badanej wody w stopniach niemieckich i francuskich, a także określić jej typ na podstawie skali twardości wody.

Obliczenia oraz wyniki analizy należy przedstawić w raporcie.

Utylizacja odpadów

1. Niezużyty bufor amonowy umieścić w pojemniku S.
2. Niezużyty roztwór titranta (soli EDTA) umieścić w pojemniku S.
3. Roztwory po miareczkowaniu umieścić w pojemniku S.
4. Niezużyty wskaźnik rozarty z chlorkiem sodu umieścić w pojemniku O.