

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДВНЗ «ПРИКАРПАТСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТЕФАНИКА»
ІНСТИТУТ ПРИРОДНИЧИХ НАУК
Кафедра неорганічної та фізичної хімії**

Затверджено
на засіданні кафедри
неорганічної та фізичної хімії
протокол №__ від_____2015 р.

**Методичні вказівки та інструкція
до виконання лабораторної роботи №7**

з курсу “Хімія аналітична”

АНАЛІЗ РОЗЧИННОЇ У ВОДІ СОЛІ

Методична розробка
доц. Мідак Л.Я.,
канд. хім. наук,
викладач Кузишин О.В.,
канд. ф.-м. наук

м. Івано-Франківськ
2015

Тема: Комплексонометрія.

Мета роботи: Засвоїти основи трилонометрії. Визначити загальну твердість води.

Знати:

- теоретичні основи методу комплексонометрії
- вихідні речовини та індикатори методу трилонометрії;
- приклади кількісного визначення речовин методами комплексонометрії.

Вміти:

- готувати розчини вихідних речовин методу комплексонометрії;
- скласти установку для титрування;
- застосовувати металохромні індикатори в аналізах методу комплексонометрії;
- відібрати пробу води для визначення твердості;
- встановити точку еквівалентності;
- здійснити розрахунки та статистичну обробку експериментальних результатів.

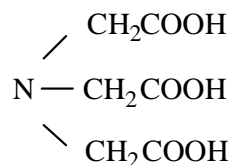
Самостійна робота на занятті

1. Виконання тестових завдань (перевірка домашньої самопідготовки).
2. Обговорення основних питань теми та складання алгоритму роботи.
3. Виконання лабораторної роботи.
4. Обговорення та математична обробка експериментальних результатів.
5. Формулювання висновків та оформлення протоколу (залік лабораторної роботи).

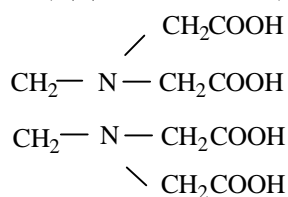
Теоретичні відомості

1. Суть методу комплексонометрії.

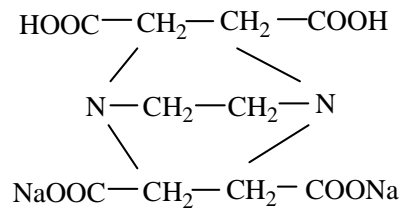
Метод комплексонометрії заснований на реакціях, що супроводжуються утворенням комплексних сполук катіонів з органічними полідентантними лігандами – комплексонами. При цьому утворюються комплексні сполуки, які називають внутрікомплексними або хелатними комплексними сполуками. Комплексонами називають складні органічні сполуки, що є похідними амінополікарбонових кислот. Наприклад: нітрилтриацетатна кислота (НТА або H_3Y) – комплексон I



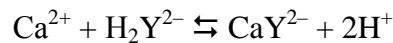
Етилендіамінтетраацетатна кислота (ЕДТАК або H_4Y) – комплексон II



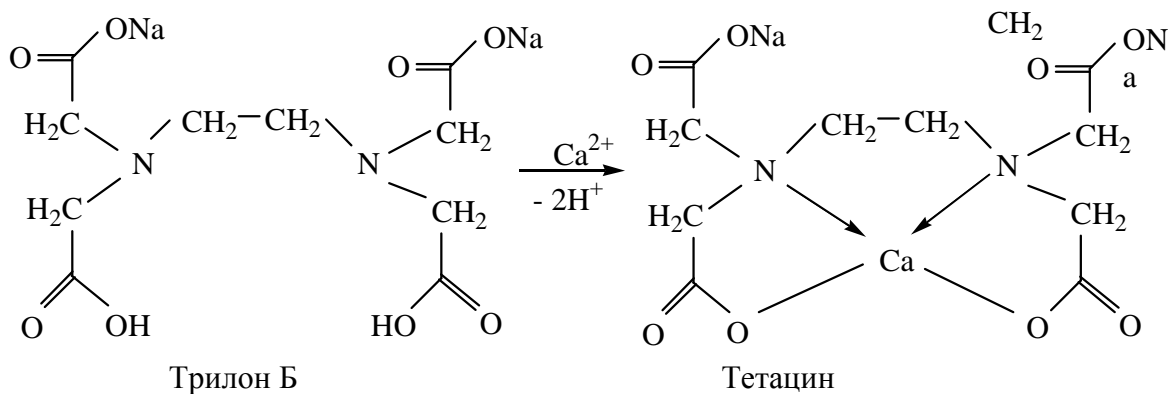
На практиці найчастіше застосовують динатрієву сіль етилендіамінтетраацетатної кислоти – комплексон III або трилон Б (Na_2EDTA або EDTA, скорочено $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$), у зв'язку з доброю розчинністю солі у воді:



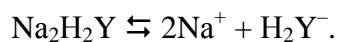
EDTA утворює з багатьма катіонами металів стійкі малодисоційовані розчинні у воді внутрішньокмлексні солі. У комплексах частина зв'язків носить йонний характер, частина – донорно-акцепторні. Трилон Б з йонами металів будь-якого заряду утворює чотирьох-, п'яти- або шестикоординаційні комплекси з п'ятичленними циклами. Атом металу знаходиться в оточенні атомів Оксигену і атомів Нітрогену, що знаходяться в цис-положенні. Утворення хелату натрій едетату з йонами Кальцію можна зобразити таким спрощеним рівнянням:



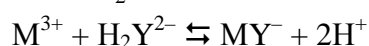
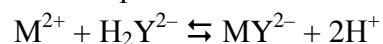
або в структурному вигляді:

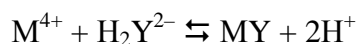


Стійкість комплексів з EDTA зростає із збільшенням заряду центрального йону, тому однозарядні катіони комплексометрично у водних розчинах не визначають. Метод, в якому використовують трилон Б, називають *трилонометрією*. Трилонометричний метод аналізу заснований на миттєвому утворенні малодисоційованих комплексних сполук різних катіонів з Трилоном Б. Трилон Б являє собою білий розчинний у воді порошок. Розчини Трилон Б дуже стійкі, тому можна застосовувати досить розведені розчини (до 0,0001 М). У водному розчині трилон Б дисоціює і має кислу реакцію.



У реакціях комплексоутворення між Трилоном Б та йонами металів протікають стехіометричні реакції у співвідношенні 1:1, причому незалежно від валентності металу. Отже, молярна маса еквівалента EDTA та йона металу рівна їх молярним масам. Процес взаємодії EDTA з солями дво-, три- і чотиривалентних катіонів схематично подають такими йонними рівняннями:

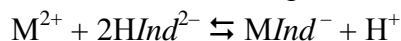




З наведених реакцій випливає, що на 1 моль йонів металу, незалежно від ступеня окисації металу, йде 1 моль Трилон Б і звільняється 2 моль йонів гідрогену. Комплексні сполуки, що утворюються при цьому відрізняються лише за зарядами. Йони гідрогену знижують рН розчину, в результаті підвищується кислотність середовища, тому потрібна комплексна сполука може не утворитися. Тому титрування проводять у буферному розчині, підтримуючи певне значення рН. Все це дозволяє використовувати ЕДТА для титриметричного визначення солей металів. Для приготування робочого розчину цього комплексоного використовують дигідрат натрієвої солі етилендіамінтетраацетатної кислоти $Na_2EDTA \cdot 2H_2O$ ($M = 372,25$ г/моль). Його молярну концентрацію еквівалента і титр встановлюють за допомогою розчинів магній сульфату або кальцій хлориду точно відомої концентрації.

2. Індикатори комплексонометричного титрування

Для визначення точки еквівалентності у методі комплексонометричного титрування часто використовують метал-індикатори, що являють собою органічні барвники, які утворюють з катіонами металів забарвлені комплекси, розчинні у воді:



Колір 1 Колір 2

Ці комплексні сполуки є менш стійкими, ніж внутрішньокмлексні солі, які утворюються при титруванні розчину катіона комплексоном:



Колір 2 Колір 1

У точці еквівалентності, коли всі катіони металу зв'язані Трилоном Б, розчин набуває забарвлення індикатора.

Найбільш широке застосування в комплексонометрії має еріохром чорний (хромоген чорний). В залежності від рН розчину існують три забарвлені форми цього барвника. При $pH < 6$ розчин має винно-червоний колір, при $pH = 7-11$ - синій колір, при $pH > 11,5$ – жовто-оранжевий колір. У слаболужному розчині хромоген чорний утворює з йонами магнію, цинку та деякими іншими катіонами комплекси, що інтенсивно забарвлені у винно-червоний колір. При $pH = 8-10$ перехід забарвлення індикатора з винно-червоного на синє забарвлення проявляється найбільш виразно. Стійкість комплексів металів з ЕДТА залежить від йона металу, його заряду і від рН середовища. Найбільш стійкі комплекси утворюються з багатозарядними комплексами *p*-і *d*-елементів. Найменш стійкі комплекси утворюють *s*-елементи. Титрування ЕДТА проводиться за певних умов, з яких велике значення має рН аналізованого розчину. У сильнокислих розчинах утворюються менш стійкі комплексні сполуки, а в сильнолужних розчинах утворюються осаді гідроксидів визначуваних катіонів. Тому для підтримання рН на певному рівні титрування проводять у присутності буферного розчину, який підтримує стале значення рН. Титрування більшості катіонів проводять в амоніачно буферному середовищі при $pH = 8-9$. Іноді поряд з буферними розчинами

додають допоміжні комплексоутворювачі, наприклад натрій тартрат, триетиламін, натрій цитрат, а також натрій ацетат.

3. Твердість води.

В залежності від вмісту солей кальцію та магнію воду поділяють за ступенем твердості. Твердість за хімічним складом буває карбонатною і некарбонатною.

Карбонатна твердість – твердість води, обумовлена наявністю в ній кальцій і магній гідрогенкарбонатів, а некарбонатна – створюється кальцій і магній хлоридами та сульфатами. Карбонатна твердість ще називається тимчасовою, оскільки зникає при кип'ятінні, некарбонатна – постійна. Сума тимчасової і постійної дають загальну твердість:

За ступенем твердості воду поділяють:

- м'яка – не більше 4 мг-екв/дм³ (40)
- середньої твердості – 8-4 мг-екв/дм³ (40-80)
- тверда – 8-12 мг-екв/дм³ (80-120)
- дуже тверда – понад 12 мг-екв/дм³ (120)

Примітка. Твердість води в Україні визначається градусами: 10° – 1мг-екв Ca²⁺ і Mg²⁺ на 1дм³ води.

Методи боротьби з твердістю

1. Кип'ятіння – виведення з води вуглекислого газу, а це означає, що зменшується концентрація гідрогенкарбонатів і зростає концентрація карбонатів.
2. Додавання соди для зменшення некарбонатної твердості.
3. Використання антинакпінів (містить трифосфат натрію Na₃PO₄)
4. Метод використання гашеного вапна.
5. Катіонітний спосіб – використовують катіони – синтетичні іонообмінні смоли і алюмосилікати. Якщо пропускати воду крізь шари катіону, то йони Na⁺ будуть обмінюватися на йони кальцію і магнію. Йони Ca²⁺ Mg²⁺ переходять з розчину в катіоніт, а йони Na⁺ – з катіоніту в розчин; твердість при цьому усувається
6. Вапняно-содовий спосіб – усувається одночасно карбонатна і некарбонатна твердість.

Прилади та реактиви: піпетки місткістю 100 см³, 50 см³, 25 см³, 1 см³; мірні циліндри місткістю 10 – 25 см³; конічні колби для титрування; бюретки для титрування місткістю 25 см³; амонійна буферна суміш (рН=9,2); робочий 0,05н р-н трилону Б; 0,05 н р-н магній сульфату, індикатор еріохром чорний.

Зміст роботи

1. Визначення концентрації робочого розчину трилону Б (стандартизація).

Визначення проводять при рН = 9,2. У конічну колбу відміряють піпеткою 100 см³ 0,05 н розчину магній сульфату, додають циліндром 5 см³ амонійної буферної суміші та декілька кристалів індикатора еріохрому чорного. Розчин титрують трилоном Б до переходу вишнево-червоного забарвлення в синє. Обчислюють нормальну концентрацію трилону Б за формулою:

$$C_{TP} = \frac{C_{MgSO_4} \cdot V_{MgSO_4}}{V_{TP}} \text{ моль-екв/дм}^3,$$

де C_{TP} – нормальна концентрація робочого розчину трилону Б, моль- екв/л;

C_{MgSO_4} – нормальна концентрація розчину сульфату магнію, моль-екв/л;

V_{MgSO_4} – об'єм розчину сульфату магнію, взятого для титрування, мл;

V_{TP} – об'єм розчину трилону Б, що пішов на титрування, мл.

2. Визначення загальної твердості води.

Визначення проводять при рН = 9,2. У конічну колбу місткістю 250 см³ відміряють піпеткою необхідний об'єм води, що аналізується, в залежності від припущеної твердості (табл.1). Додають 5 см³ амонійної буферної суміші і 5 – 6 кристалів індикатора еріохрому чорного. Титрують 0,05 н робочим розчином трилону Б до переходу вишнево-червоного забарвлення в синє, весь час енергійно перемішуючи вміст колби. "Свідком" може бути перетитрована проба, оскільки при доданні надмірної кількості трилону Б забарвлення більше не змінюється.

Таблиця 1

Рекомендований об'єм досліджуваної води і концентрації трилону Б залежно від припущеної твердості

Припущена твердість води, ммоль-екв/дм ³	Об'єм проби води для аналізу, см ³	Концентрація розчину трилону Б, моль-екв/дм ³
0,005 – 5,0	50	0,05
5,0 – 10,0	25	0,05
10,0 – 20	10	0,05

Титрування повторюють 3-4 рази.

Записують результати титрування і розраховують загальну твердість води T_3 за формулою:

$$T_3 = \frac{C_{TP} \cdot V_{TP} \cdot 1000}{V_{H_2O}} \text{ ммоль-екв/л,}$$

де C_{TP} - нормальна концентрація робочого розчину трилону Б, моль- екв/л;

V_{TP} - об'єм робочого розчину трилону Б, мл;

V_{H_2O} - об'єм проби води, взятої для титрування, мл.

Згідно ГОСТ 2874-82 для води питної норма показника загальної твердості становить не більше 1,5-7 ммоль-екв/л. Зробіть відповідні висновки.

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

1. Метод трилонометрії. Робочі розчини методу, їх приготування та стандартизація.
2. Як реагує трилон Б з йонами двовалентних металів? Які комплексні сполуки при цьому утворюються і як їх називають?
3. Напишіть структурну формулу трилону Б і назвіть його за систематичною номенклатурою.
4. В якому середовищі проводиться комплексонометричне визначення загальної твердості води, чим це пояснюється? Поясніть дію амоніачної буферної суміші.
5. Присутністю яких солей зумовлена загальна й постійна твердість води?

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Яка сутність методів комплексонометричного аналізу?
2. Вимоги до реакцій, які використовуються в комплексонометричних методах аналізу?
3. Вплив рН на перебіг реакції під час титрування?
4. Індикатори, які використовуються в комплексонометричних методах аналізу?
5. Які методи існують для визначення загальної твердості води? Як визначають постійну твердість?
6. Які йони заважають визначенню загальної твердості води комплексонометричним методом, як ліквідувати їх вплив?