

Stanovení částečné přechodné tvrdosti vody

Cíle

Cílem tohoto laboratorního cvičení je stanovení částečné přechodné tvrdosti vody pomocí stanovení obsahu vápenatých iontů před a po opakovaném převaření vzorku vody.

Podrobnější rozbor cílů

- Použít odpovídající instrumentální vybavení – vápenatá iontově-selektivní elektroda (Ca-ISE).
- Připravit kalibrační roztoky a proměřit kalibrační řadu.
- Stanovit obsah vápenatých iontů ve vzorku vody.
- Opakovaně převařit vzorek vody a opět stanovit obsah vápenatých iontů.
- Ze zjištěných rozdílů koncentrací vypočítat, jaké množství vápenatých iontů se vysráželo ve formě nerozpustných produktů.

Zadání úlohy

Pomocí iontově-selektivní elektrody pro vápenaté ionty (Ca-ISE) stanovte koncentraci vápníku ve vzorku vody. Poté vzorek opakovaně převařte a opět stanovte koncentraci vápníku. Ze zjištěných koncentračních rozdílů pak stanovte částečnou přechodnou tvrdost vody, tj. vyjádřete množství vysráženého vápníku.

Technická úskalí, tipy a triky

Pro urychlení úlohy je praktické připravit základní kalibrační roztok, tj. 0,1 M Ca^{2+} .

Pomůcky

počítač s USB portem; PASPORT USB Link (Interface) nebo Xplorer nebo SPARK jako Interface; PASPORT Ca-ISE; software DataStudio; PASPORT teploměr; 0,1 M roztok Ca (tj. 0,367 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ na 100 ml); roztok ISA; vzorek vody; pipeta 10 ml; odměrná baňka 100 ml (4 ks); kádinka 50 ml; kádinka 250 ml; kahan nebo rychlovarná konvice; popisovač zkumavek (lihový fix); destilovaná voda – 1000 ml; buničina; pracovní návod; pracovní list; ochranné pracovní pomůcky

Zařazení do výuky

Laboratorní úlohu je vhodné zařadit především v rámci učiva anorganické chemie (reakce sloučenin kovů alkalických zemin, reakce sloučenin uhlíku). V učivu základní školy může být úloha použita jako demonstrační při výuce tématu soli.

Časová náročnost

Dvě vyučovací hodiny, tj. 2 × 45 min.

Navaznost experimentů

Tato úloha může navazovat na téma sloučeniny uhlíku – nerozpustné a rozpustné uhličitany. Na tuto úlohu může volně navazovat stanovení hořčíku, a tím celkové přechodné tvrdosti vody.

Mezipředmětové vztahy

přírodopis (geologie) – krasové jevy; matematika – logaritmy

Teoretický úvod

Přírodní voda obsahuje rozpuštěné soli, které se vyskytují ve formě iontů (např. Na^+ ; Ca^{2+} ; Mg^{2+} ; Cl^- ; SO_4^{2-} ; HCO_3^-). Tyto minerální soli jsou prokazatelně velmi důležité pro lidský organismus a jejich přítomnost je tedy žádoucí, ovšem v daných koncentracích. Tvrdost vody označuje celkový obsah solí vápníku a hořčíku ve vodě. Rozlišujeme tzv. přechodnou a trvalou tvrdost vody. Přechodnou tvrdost vody, která je způsobena přítomností rozpustných hydrogenuhličitanů $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ a $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, je možné, na rozdíl od trvalé tvrdosti, odstranit varem. Podstatou je převedení rozpustných hydrogenuhličitanů na nerozpustné uhličitany CaCO_3 a MgCO_3 , který tvoří tzv. vodní kámen. Tento děj lze popsat následujícími chemickými rovnicemi:



Stanovení koncentrace vápníku, resp. hořčíku lze provést několika způsoby, např. titračně, spektrofotometricky nebo pomocí iontově-selektivní elektrody.

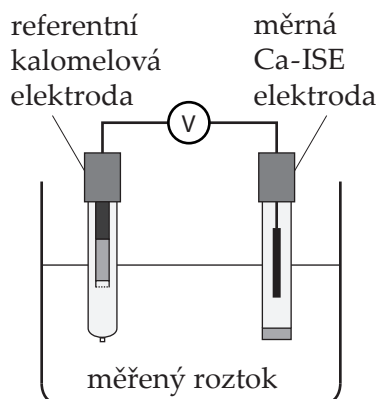
Pokud ponoříme tzv. měrnou elektrodu, což je v nejjednodušším případě kus kovu, do roztoku svých iontů, bude na povrchu kovu vznikat potenciál podle Nernstovy rovnice,

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln[M^{n+}] \quad (1)$$

kterou lze upravit na tvar,

$$E = E^0 + \frac{0,0592}{n} \cdot \log[M^{n+}] \quad (2)$$

- E – elektrodový potenciál
- E^0 – standardní elektrodový potenciálů
- n – náboj iontu
- $[M^{n+}]$ – koncentrace iontů



Obr. 1: Schéma elektrochemického článku pro měření koncentrace vápenatých iontů

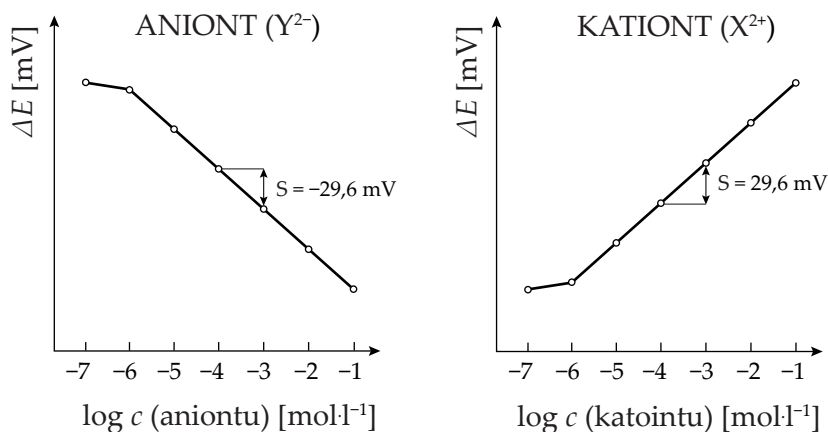
Potenciál této elektrody je závislý na koncentraci iontů v roztoku. Tento potenciál však nelze měřit, lze ovšem změřit jeho rozdíl k tzv. referenční (srovnávací) elektrodě, která má potenciál konstantní.

Iontově-selektivní elektrody (ISE) jsou založeny na vzniku potenciálu na membráně selektivně propustné pro určité ionty. Ionty, které mohou vstupovat do membrány, způsobují vznik potenciálového rozdílu mezi povrchem membrány a okolním roztokem. Vzniká tzv. Donnanův potenciál. Jeho velikost závisí na koncentraci (aktivitě) iontů

v roztoku. Běžná ISE elektroda je tvořena membránou, která odděluje vnější měřený a vnitřní roztok. Roztoky obsahují ionty, pro které je membrána selektivní. Membránový potenciál je rozdílem Donnanových potenciálů na obou stranách membrány. Ve vnitřním roztoku je ponořena vnitřní srovnávací elektroda, pomocí níž je ISE napojena na měřicí přístroj (voltmetr), jak je naznačeno na obrázku 1. V moderním uspořádání jsou obě elektrody součástí jednoho měřicího článku.

Jak vyplývá z rovnic 1 a 2, vztah mezi potenciálovým rozdílem a koncentrací není lineární. Abychom získali lineární závislost, je nutné vynášet potenciál proti zápornému logaritmu koncentrace.

$$pCa = -\log [Ca^{2+}] \quad (3)$$



Obr. 2: Kalibrační křivky při stanovení ISE elektrodou

Jak naznačuje obrázek 2, je hodnota směrnice při stanovení kationtu a aniontu opačné číslo. Kalibrační přímka je lineární pouze v určitém rozsahu koncentrací.

Motivace

Ptáme se studentů, co je vodní kámen, jaké je jeho složení, kde se s ním mohou setkat, jakým způsobem vzniká a jak jej lze odstranit. Diskutujeme na téma měkká a tvrdá voda, uvedeme příklady, kde se v přírodě mohou setkat s měkkou a tvrdou vodou. Srovnáme vznik vodního kamene s krasovými jevy.

Bezpečnost práce

Pracujte pečlivě a v souladu s pracovním návodem. V laboratoři používejte ochranné brýle, plášť a případně další pomůcky v souladu se správnou laboratorní praxí.

Příprava úlohy

Doporučujeme, aby si studenti nejprve prostudovali teoretickou část a doplnili slovníček pojmů (možno zadat i jako domácí úkol). Ověřte, že studenti přípravnou část úlohy opravdu vypracovali.

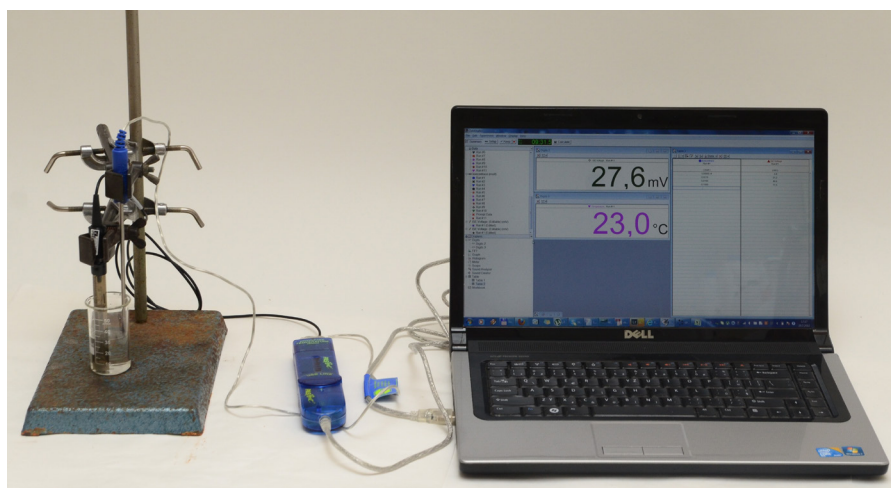
Postup práce

Nastavení HW a SW

Připojte PASPORT Ca-ISE a PASPORT teplotní senzor přes USB link (obrázek 3) k počítači nebo využijte propojení přes zařízení SPARK a otevřete odpovídající soubor DataStudia s nastavením parametrů (**ch13_stanoveni_tvrlosti_vody.ds**). Tento dokument je dostupný na webu www.expoz.cz.

Technická úskalí, tipy a triky

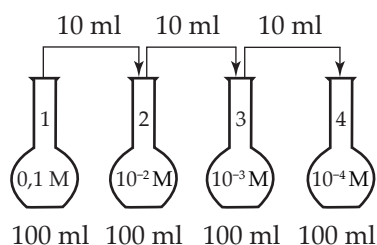
Uvedený soubor lze modifikovat zavřením příslušných oken, tj. *Digits 1*, *Digits 2*, *Table 1*. Další okna lze přidat po stisknutí tlačítka *Summary* a přetažením dané volby na pracovní plochu.



Obr. 3: Zapojení měřicí soustavy

Příprava měření

Příprava roztoků



Obr. 4: Schéma ředění kalibrační řady

- 1) Připravte si základní kalibrační roztok 0,1 M Ca (pokud není k dispozici). Na analytických vahách navažte 0,367 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, navážku převedte do 100 ml odměrné baňky, doplňte po rysku a řádně promíchejte. Tuto odměrnou baňku označte č. 1.
- 2) Další kalibrační roztoky připravte postupným ředěním, jak je naznačeno na obrázku 4. Kalibrační roztok č. 2 o koncentraci 0,01 M připravte odměřením 10 ml kalibračního roztoku č. 1 do odměrné baňky č. 2, kterou doplňte po rysku a řádně promíchejte. Odměrování příslušných objemů provádějte vždy pipetou.
- 3) Podobně si připravte kalibrační roztok č. 3 o koncentraci 0,001 M a kalibrační roztok č. 4 o koncentraci 0,0001 M.

Pro přehlednost je příprava kalibrační řady uvedena zde:

0,01 M (kalibrační roztok č. 2)

Odměříme 10 ml 0,1 M (kalibrační roztok č. 1) a doplníme po rysku.

0,001 M (kalibrační roztok č. 3)

Odměříme 10 ml 0,01 M (kalibrační roztok č. 2) a doplníme po rysku.

0,0001 M (kalibrační roztok č. 4)

Odměříme 10 ml 0,001 M (kalibrační roztok č. 3) a doplníme po rysku.

Technická úskalí, tipy a triky

Abyste minimalizovali chyby (pozitivně vyšší), po každém odměření pipetu řádně propláchněte destilovanou vodou a poté i pipetovaným roztokem.

Technická úskalí, tipy a triky

Při ponoření ISE elektrody dbejte na to, aby byla elektroda ponořena alespoň 2–3 cm od hladiny a zároveň, aby se magnetické míchadélko nedostalo do kontaktu s elektrodou. Dále doporučujeme měřit kalibrační roztoky od nejméně koncentrovaného, aby se minimalizovala chyba vzniklá kontaminací. Změřené elektromotorické napětí článku je závislé na teplotě, proto dbejte na to, aby kalibrační roztoky i vzorky měly stejnou teplotu (např. 22 °C).

Vlastní měření a záznam dat

- 1) Vyjměte Ca-ISE elektrodu z uchovávacího roztoku a opláchněte ji destilovanou vodou. Pouze opláchněte, neotírejte buničinou.
- 2) Do kádinky o objemu 50 ml odměřte odměrným válečkem 25 ml kalibračního roztoku č. 4, přidejte 0,5 ml roztoku ISA zajišťující dostatečnou iontovou sílu. Do tohoto roztoku vhodte míchadélko magnetického míchadla, ponořte ISE elektrodu, zapněte magnetické míchadlo, nastavte vhodné otáčky. Do roztoku také ponořte teploměr a spusťte měření.
- 3) Zaznamenávání dat zahajte kliknutím na tlačítko *START*. Tlačítko *START* se změní na tlačítko *KEEP*. Po ustálení hodnoty napětí (cca 2 minuty) stiskněte tlačítko *KEEP*. Na číslicovém displeji se zobrazí změřená hodnota napětí v mV. Dále se zobrazí dialogové okno, do kte-

rého zapište koncentraci, tj. 0,0001 mol/l (pište bez jednotky). Tyto hodnoty se zapíší do tabulky. Kontrolujte teplotu kalibračního roztoku.

- 4) Vyměňte ISE elektrodu, opláchněte ji destilovanou vodou. Pouze opláchněte, neotírejte buničinou.
- 5) Body 2) až 4) opakujte pro zbývající kalibrační roztoky, tj. označeny čísly 3, 2 a 1.
- 6) Tímto způsobem jste získali body kalibrační přímky.
- 7) Odměřte 25 ml vzorku vody, přidejte 0,5 ml roztoku ISA, vhodte míchadélko magnetického míchadla, ponořte ISE elektrodu, zapněte magnetické míchadlo s vhodně nastavenými otáčkami. Kontrolujte, aby teplota vzorku byla stejná jako teplota kalibračních roztoků. Spusťte měření tak, jak je uvedeno v bodě 3. Místo hodnot koncentrací zapište číslo vzorku.
- 8) Do rychlovarné konvice, popř. do kádinky stojící na kahanu, odměřte cca 100 ml zkoumaného vzorku vody. Tento vzorek přiveďte k varu a asi 3 minuty povařte.
- 9) Převařený vzorek ochlaďte na stejnou teplotu, kterou měly kalibrační roztoky, resp. vzorek vody před převařením.
- 10) Z takto ochlazeného vzorku vody odměřte odměrným válečkem 25 ml, přidejte 0,5 ml roztoku ISA, vhodte míchadélko magnetického míchadla, ponořte ISE elektrodu, zapněte magnetické míchadlo s vhodně nastavenými otáčkami. Kontrolujte, aby teplota vzorku byla stejná jako teplota kalibračních roztoků. Spusťte měření tak, jak je uvedeno v bodě 7).
- 11) Body 8) až 10) opakujte 2–3krát až do dosažení konstantní hodnoty napětí, tj. do konstantní koncentrace Ca^{2+} iontů.

Analýza naměřených dat

- 1) Analýzu a zpracování dat proveďte v tabulkovém procesoru, např. Microsoft Excel. Excelovský soubor na vyhodnocení dat si můžete stáhnout na webu www.expoz.cz.
- 2) Do jednoho sloupce zadejte hodnoty koncentrací a do vedlejšího sloupce vypočítejte záporný logaritmus koncentrace, tj. pCa. Do třetího sloupce zapište hodnoty napětí.
- 3) Vyneste do grafu závislost napětí vs. pCa, vložte spojnici trendu (přímka) a zvolte *ZOBRAZIT ROVNICI REGRESE*. Pomocí rovnice přímky vypočítejte ze známých hodnot napětí neznámé hodnoty koncentrací v jednotkách mol/l a mg/l.
- 4) Z rozdílu počátečního a konečného množství vápníku vyjádřete množství vyloučeného vápníku ve formě sraženiny, tj. vodního kamene.

Informační zdroje

- http://www.pasco.com/prodCatalog/PS/PS-2125_pasport-temperature-sensor/index.cfm
- <http://www.pasco.com/family/datastudio/index.cfm>
- http://www.pasco.com/prodcatalog/ps/ps-2008_spark-science-learning-system/index.cfm
- http://www.pasco.com/prodCatalog/CI/CI-6727_calcium-ion-selective-electrode/
- http://www.vscht.cz/anl/lach1/2_Pot-F.pdf
- <http://www.vodni-kamen.cz/tvrdost-vody.html>

Hodnocení výsledků

- Sestavili a použili studenti měřicí aparaturu správně?
- Postupovali korektně podle pracovního postupu?
- Porozuměli studenti uvedené problematice?
- Vypracovali studenti správně své pracovní listy?
- Připravili studenti kalibrační roztoky správně?
- Sestavili studenti správně kalibrační přímku a vyhodnotili její rovnici?
- Vypočítali studenti správně množství vyloučeného vápníku?

Syntéza a závěr

Poté, co studenti vyplní své pracovní listy, společně shrneme získané poznatky o tématu tvrdosti vody a možnosti jejího měření.