

Sposób wyznaczania końcowego punktu miareczkowania w kompleksometrycznej metodzie ilościowego oznaczania wapnia w roztworach wodnych.

Wynalazek dotyczy sposobu wyznaczania końcowego punktu miareczkowania roztworu wapnia roztworem EDTA poprzez instrumentalną detekcję zmiany barwy wskaźnika, przydatny w analizie wód do zastosowań technicznych oraz spożywczych. Przedmiotem wynalazku jest dobór zarówno wskaźnika jak i metody oznaczania zmiany jego barwy.

Znanych jest wiele wskaźników do oznaczania wapnia metodą kompleksometryczną [1], jednak dobór właściwego indykatora dla konkretnego oznaczenia na ogół stanowi trudność. Za podstawowe kryterium doboru wskaźnika uznaje się ostrość zmiany barwy w punkcie końcowym miareczkowania. Niestety, optymalna ostrość zmiany barwy wyliczona na podstawie modeli matematycznych nie zawsze jest odpowiednia dla miareczkowania wizualnego z powodu ograniczonej percepcji ludzkiego oka [2]. Ponadto wiadomo, że w kompleksometrycznym oznaczaniu wapnia, niezależnie od użytego wskaźnika, rozpoznanie punktu końcowego jest trudne i wymaga pewnej wprawy.

Biorąc pod uwagę ostrość zmiany barwy w punkcie końcowym szczegółowej analizie porównawczej poddano szereg wskaźników matalochromowych, powszechnie stosowanych do ilościowej analizy wapnia [2].

#### Przykład 1 [2]

*Analizowano wskaźniki: arsenazo-III, kalceinę, kwas karboksylowy calcon, błękit-czerń eriochromową B, błękit metylowo-tymolowy, mureksyd, purpurę ftaleinową i komplekson tymoloftaleinowy. Buforowane roztwory wapnia mieszano z roztworem badanego wskaźnika oraz różnymi dawkami roztworu EDTA. Tak przygotowane mieszaniny badano spektrofotometrycznie, a wyniki przeliczano na współrzędne chromatyczne. Wykazano, że komplekson tymoloftaleinowy cechuje się najbardziej wyraźną różnicą koloru postaci wolnej oraz związanej w kompleks z wapniem (ostra zmiana barwy z niebieskiej do bezbarwnej). Dobrym wskaźnikiem pod tym względem*

*jest też purpura fioletowa (dość ostra zmiana barwy z czerwonej do bezbarwnej). Z kolei arsenazo-III w warunkach pomiaru wykazuje mało wyraźną zmianę barwy z czerwonej na niebieskawą. Chociaż przejście to, wyrażone we współrzędnych chromatycznych, jest stosunkowo długie, to jego kierunek nie jest optymalny. Stąd łatwość wizualnej percepcji zmiany barwy wskaźnika arsenazo-III oceniono jako niewielką.*

Do oznaczania wapnia w wodzie poleca się różne wskaźniki, a szczególnie te, które są wygodne do wizualnego rozpoznawania punktu końcowego miareczkowania. Np. Polska Norma [3] zaleca stosowanie kwasu karboksylowego calcon (HSN) albo kalceiny. Proponowana w normie procedura zapewnia dolny limit detekcji wapnia na poziomie 2 mg/l, tj. 0,05 mmola/l.

#### Przykład 2 [3]

*Wg Polskiej Normy oznaczenie wapnia w wodzie polega na tym, że do 50 ml analizowanego roztworu dodaje się 2 ml roztworu wodorotlenku sodu ( $c = 2$  mole/l) i około 0,2 g wskaźnika HSN albo kalceiny. Po wymieszaniu mieszaninę niezwłocznie miareczkuje się roztworem EDTA ( $c = 10$  moli/l). Punkt końcowy osiąga się wtedy, gdy zabarwienie ulega wyraźnej, trwałej zmianie (np. w przypadku HSN z różowej na wyraźnie niebieską).*

Dokładność odczytu punktu końcowego miareczkowania zależy od wrażliwości oka operatora. Optymalizacja procedury oznaczania wapnia metodą miareczkową może zatem polegać na automatyzacji odczytu zmiany barwy wskaźnika. W literaturze opisano układ do automatycznego miareczkowania, który może być przydatny szczególnie wtedy, gdy stosowany wskaźnik miareczkowania cechuje się nieostrą zmianą barwy w punkcie końcowym (tj. występowaniem kolorów pośrednich pomiędzy początkowym a ostatecznym) [4].

#### Przykład 3 [4]

*Do oznaczania całkowitej twardości oraz alkaliczności wody mineralnej zastosowano układ do miareczkowania, w którym próbka, wskaźnik i titrant są dozowane automatycznie, a zmiana barwy mieszaniny reakcyjnej jest monitorowana i analizowana za pośrednictwem kamery internetowej. Układ pozwala na wykonywanie szybkich, dokładnych pomiarów. Zastosowany zestaw pomiarowy nie jest produktem handlowym, stąd jego mała dostępność. Ograniczeniami zastosowanej procedury są także: zależność wyniku analizy obrazu od wybranego pola oraz dość złożona obróbka matematyczna wyników pomiaru.*

W niniejszym rozwiązaniu proponuje się zastosowanie prostego układu do miareczkowania z kamerą internetową, pozwalającego zniwelować wpływ operatora na wyznaczenie punktu końcowego miareczkowania. Proponuje się wykorzystanie innego, niż podane w normie [3], wskaźnika (tj. arsenazo-III), który w literaturze został oceniony jako nie najlepszy [2], a jednak zapewnia ostrość punktu końcowego, jeśli rejestrowane są zmiany sygnałów w układzie RGB.

[1] E. Bishop (Ed.), Indicators, Pergamon Press, Oxford 1972.

[2] J. Cacho, A. Garnica, C. Nerin, Critical study of metallochromic indicators for calcium, Analytical Chimica Acta 1984, 162, 113-122.

[3] Jakość wody. Oznaczanie zawartości wapnia. Metoda miareczkowa z EDTA. PN-150 6058.

- [4] Lucas A. Siqueira, Iara S. Nunes, Pedro L. Almeida Junior, Wellington S. Lyra, Renato A.N. Andrade, Mario Cesar U. Araújo, Luciano F. Almeida, Ricardo Alexandre C. Lima, Accurate automatic titration procedure for low sharpness and dichroism in end point detection using digital movies as detection technique, *Microchemical Journal* 2017, 133, 593-599.

**Istotą rozwiązania według wynalazku jest** sposób wyznaczania końcowego punktu miareczkowania w kompleksometrycznej metodzie ilościowego oznaczania wapnia w roztworach wodnych - oznaczaniu stężeń wapnia w roztworach wodnych techniką miareczkowania kompleksometrycznego wersenianem dwusodowym, z zastosowaniem jako wskaźnika barwnika arsenazo-III o wzorze sumarycznym  $(\text{HO})_2\text{C}_{10}\text{H}_2(\text{SO}_3\text{H})_2(\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{AsO}_3\text{H}_2)_2$ , strukturze pokazanej na rys. 1 i masie molowej 776.37 g/mol, oraz kamery internetowej jako narzędzia do detekcji punktu końcowego miareczkowania.

Podstawę oznaczenia stanowi miareczkowanie uprzednio zalkalizowanej (do  $\text{pH} \approx 13$ ) próbki analitu zawierającego wapń oraz wskaźnik arsenazo-III mianowanym roztworem EDTA, z jednoczesną rejestracją obrazu za pomocą kamery (rys. 2). Punkt końcowy miareczkowania, odpowiadający zmianie barwy wskaźnika z niebieskiej na fioletową (rys. 3), ustala się na podstawie wartości współczynników R, G i B odczytanych z zarejestrowanych zdjęć miareczkowanej próbki (rys. 3). Najlepsze wyniki uzyskuje się na podstawie analizy zmiany wartości stosunku sygnałów kanałów czerwonego i zielonego (R/G). Wyliczenie zawartości wapnia w próbce analitu następuje zgodnie z normą PN-ISO6059:

$$C_{\text{Ca}} [\text{mmole/l}] = C_1 \cdot V_1 / V_2 \quad \text{lub} \quad m_{\text{Ca}} [\text{mg/l}] = C_{\text{Ca}} \cdot M$$

gdzie:

- $C_1$  - stężenie roztworu EDTA, w milimolach na litr;
- $V_1$  - objętość EDTA zużytego do miareczkowania, w mililitrach;
- $V_2$  - objętość próbki analitycznej, w mililitrach;
- M - względna masa atomowa wapnia (40,08).

Proponowana procedura analityczna charakteryzuje się bardzo dużą czułością. Dolna granica oznaczalności wynosi 0,02 mmola/l.

Korzystne skutki sposobu według wynalazku to :

- zwiększenie czułości metody w porównaniu z normą PN-ISO6059. Ilościowym rezultatem jest obniżenie granicy oznaczalności jonów wapnia.
- niezależnienie detekcji punktu końcowego miareczkowania od wrażliwości oka operatora oraz czynników zewnętrznych (np. oświetlenia).
- możliwość automatyzacji procedury.
- brak zależności wyniku analizy obrazu od usytuowania i rozmiarów wybranego fragmentu zdjęcia.

Na załączonym materiale ilustracyjnym przedstawiono

Fig.1 przedstawia schemat układu pomiarowego: 1 - biureta dozująca roztwór EDTA, 2 – zlewka z badaną próbką, 3 – mieszadło magnetyczne, 4 – biały ekran, 5 – kamera, 6 – komputer

Fig.2. przedstawia przykładowe krzywe miareczkowania roztworu wapnia wobec wskaźnika arsenazo-III wyznaczone na podstawie: wykres zmian wartości współczynników R, G oraz B (linie przerywane wskazują objętości EDTA w obszarze zmiany barwy wskaźnika);

Fig.3 przedstawia przykładowe krzywe miareczkowania roztworu wapnia wobec wskaźnika arsenazo-III wyznaczone na podstawie: wykres zmiany wartości stosunku sygnałów kanałów R i G (linia przerywana wskazuje objętość EDTA w końcowym punkcie miareczkowania).

Rys. 4. przedstawia przykładowe krzywe miareczkowania roztworów wapnia wobec wskaźnika arsenazo-III, wyznaczone na podstawie zmian wartości współczynników R i G oraz stosunku sygnałów kanałów R i G. W legendzie wskazano objętości podstawowego roztworu wapnia [ml].

Sposób przedstawiono bliżej w przykład realizacji wynalazku

Roztwór podstawowy wapnia (r.p.) o stężeniu 10 mmoli/l otrzymano przez rozpuszczenie odpowiedniej naważki chlorku wapnia (POCh) w wodzie destylowanej. Roztwór wskaźnika o stężeniu 2 mmole/l otrzymano przez rozpuszczenie odpowiedniej naważki arsenazo-III (Aldrich) w wodzie destylowanej. Do alkalizowania próbek wykorzystano wodny roztwór NaOH o stężeniu 8 moli/l. Roztwór wersenianu dwusodowego o stężeniu 50 mmoli/l przygotowano z naważki analitycznej (POCh).

Oznaczenia wykonano w następujący sposób:

Do polipropylenowej zlewki pomiarowej o pojemności 250 cm<sup>3</sup> umieszczonej na mieszadle magnetycznym, odmierzano 200 cm<sup>3</sup> wody destylowanej, określoną objętość podstawowego roztworu wapnia oraz 2 cm<sup>3</sup> roztworu NaOH. Wprowadzano dawkę roztworu barwnika, po czym próbkę miareczkowano automatycznie (biureta cyfrowa Titronic 300, SI Analytics) roztworem EDTA, stosując umiarkowaną szybkość mieszania oraz szybkość dozowania titranta 0,03-0,3 cm<sup>3</sup>/min. Analizowano serię roztworów o zawartości wapnia od 0,02 do 1,25 mmola/l (tj. 0,8-50,1 mg/l). Detekcji punktu końcowego miareczkowania dokonywano za pomocą kamery Logitech C270. Minimalny obszar zdjęcia do analizy wynosił 100x100 pikseli. Przykładowe wyniki miareczkowania pokazano, a wyniki oznaczenia (tj. oznaczone stężenie podstawowego roztworu wapnia oraz błąd analizy) zebrano w Tabeli 1. Jako optymalny sygnał do ustalenia punktu końcowego miareczkowania wybrano stosunek wartości sygnałów R do G, zapewniający lepszą gładkość krzywej miareczkowania i tym samym większą dokładność odczytu, niż wartość sygnału R albo G.

Tab.1. Wyniki oznaczenia stężenia wapnia w roztworze

V <sub>r.p.</sub> , ml	C <sub>Ca</sub> w roztworze miareczkowanym, mmol/l	Dawka wskaźnika, μmol	V <sub>EDTA</sub> , ml	C <sub>r.p.</sub> oznaczone, mol/l	Błąd <sup>*</sup> ), %
10	0,50	0,4	2,09	10,45	-4,50
10	0,50	0,8	2,09	10,45	-4,50
10	0,50	1	2,04	10,20	-2,00
10	0,50	1,2	2,14	10,70	-7,00

10	0,50	1,6	2,19	10,95	-9,50
10	0,50	2	2,14	10,70	-7,00
25	1,25	1	5,09	10,18	-1,80
20	1,00	1	4,09	10,23	-2,25
5	0,25	1	1,00	10,00	0,00
2	0,10	1	0,39	9,75	2,50
1	0,05	1	0,20	10,00	0,00
0,6	0,03	1	0,11	9,17	8,33
0,4	0,02	1	0,08	10,00	0,00

<sup>\*)</sup> Błąd [%] =  $(C_{r.p.} - C_{r.p. \text{ oznaczone}}) \cdot 100 / C_{r.p.}$

gdzie  $C_{r.p.}$  – rzeczywiste stężenie roztworu podstawowego [mmol/l]

### Pełnomocnik

Pełnomocnik  
 mgr inż. Piotr Jankowski  
 Inżynier Przemysłowy  
 Wydział Inżynierii Przemysłowej  
 Politechniki Śląskiej  
 Katowice



mgr Piotr Jankowski  
 Inżynier Przemysłowy