

Chelatometrické stanovení vápníku a hořčíku ve vodě

Teorie

Vápník a hořčík jsou běžnou součástí všech přírodních vod. Mezi základní ukazatele kvality vod patří „tvrdost vody“ udávaná jako molární koncentrace vápníku a hořčíku v jednotkách mmol/l.

Podle tvrdosti dělíme vodu na typy:

- velmi měkká voda (< 0,7 mmol/l)
- měkká voda (0,7 – 1,3 mmol/l)
- středně tvrdá voda (1,3 – 2,5 mmol/l)
- tvrdá voda (2,5 – 3,8 mmol/l)
- velmi tvrdá voda (> 3,8 mmol/l)

Vápník a hořčík lze společně stanovit chelatometrickou titrací v tlumivém prostředí. Jedna molekula chelatonu reaguje právě s jedním kovovým iontem. V bodě ekvivalence je metalochromní indikátor vytěsněn z komplexu s kovovým iontem chelatonem, který je stálejší. Vytěsnění indikátoru z komplexu je doprovázeno změnou jeho barvy.

Úkol

Stanovení molární koncentrace vápníku a hořčíku ve vzorku vody chelatometricky.

Pomůcky

byreta (25 nebo 50 ml), nálevka, titrační baňka (250 ml), odměrný válec (50 ml), pipeta, kádinka (250 ml), laboratorní stojan, klema, držák byrety, kopistka, stříčka

Chemikálie

tlumivý roztok (pufr) o pH 10, chelaton 3 – 0,0956 mol/l, eriochromčern T (směs 1:100 s NaCl), indikátor murexid (směs 1:100 s NaCl), NaOH – 2 mol/l

Postup

Stanovení celkové koncentrace vápníku a hořčíku

1. Do titrační baňky napipetujte 100 ml vzorku vody.
2. Ke vzorku v titrační baňce přidejte 5 ml pufru a na špičku kopistky indikátor eriochromčern T.
3. Roztok v titrační baňce titrujte odměrným roztokem chelatonu 3 z vínově červeného do modro-fialového zbarvení.
4. Stanovení proveďte pro každý vzorek 3x a výsledky zaznamenejte.

Stanovení koncentrace vápníku

1. Do titrační baňky napipetujte 20 ml vzorku vody.
2. Ke vzorku přidejte 5 ml NaOH ($c = 1 \text{ mol/l}$) a na špičku kopistky indikátor murexid.
3. Roztok v titrační baňce titrujte odměrným roztokem chelatonu 3 z růžového do fialového zbarvení.
4. Stanovení proveďte pro každý vzorek 3x a výsledky zaznamenejte.

Tabulka naměřených hodnot: stanovení celkové koncentrace vápníku a hořčíku

Vzorek + místo odběru	Stanovení č. 1 (spotřeba chelatonu v ml)	Stanovení č. 2 (spotřeba chelatonu v ml)	Stanovení č. 3 (spotřeba chelatonu v ml)	Průměrná spotřeba chelatonu v ml
Tajch Klinger	13,7	14,7	13,5	13,97
Kalvária Banská Štiavnica	3,9	4,2	4,1	4,07
Bojnice – vrt BR- 2/2	20	20,8	20,8	20,53
Bojnice – vrt Z 2	19,9	19,6	19,7	19,73

Výpočty

1) Stanovení celkové koncentrace vápníku a hořčíku

$$\begin{aligned} n_2 &= V_{\text{chel}} \cdot C_{\text{chel}} \\ n_1 &= V_{\text{vzorek}} \cdot C_{\text{vzorek}} \end{aligned}$$

Platí: $n_1 = n_2$

Vzorek Klinger

$$n_2 = V_{\text{chel}} \cdot C_{\text{chel}}$$

$$n_2 = 13,97 \times 10^{-3} \times 0,00956$$

$$n_2 = 1,33\,553 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$C_{\text{vzorek}} = n_1 / V_{\text{vzorek}}$$

$$n_1 = n_2$$

$$V_{\text{vzorek}} = 50 \text{ ml}$$

$$C_{\text{vzorek}} = 1,33\,553 \times 10^{-4} / 50 \times 10^{-3}$$

$$C_{\text{vzorek}} = 2,671\,06 \times 10^{-3} \text{ mol/l} = 2,671 \text{ mmol} \times \text{dm}^{-3}$$

Koncentrace iontů vápenatých a hořečnatých : 2,671 mmol/l

Určení tvrdosti dle stupnice: **tvrdá voda**

Vzorek Kalvária Banská Štiavnica

$$n_2 = V_{\text{chel}} \cdot C_{\text{chel}}$$

$$n_2 = 4,07 \times 10^{-3} \times 0,00956$$

$$n_2 = 3,89\,092 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$C_{\text{vzorek}} = n_1 / V_{\text{vzorek}}$$

$$n_1 = n_2$$

$$V_{\text{vzorek}} = 50 \text{ ml}$$

$$C_{\text{vzorek}} = 3,89\,092 \times 10^{-5} / 50 \times 10^{-3}$$

$$C_{\text{vzorek}} = 7,78184 \times 10^{-4} \text{ mol/l} = 0,778 \text{ mmol/l}$$

Koncentrace iontů vápenatých a hořečnatých: 0,778 mmol/l

Určení tvrdosti dle stupnice: **měkká voda**

Vzorek Bojnice – vrt BR-2/2

$$n_2 = V_{\text{chel}} \cdot C_{\text{chel}}$$

$$n_2 = 20,53 \times 10^{-3} \times 0,00956$$

$$n_2 = 1,963 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$C_{\text{vzorek}} = n_1 / V_{\text{vzorek}}$$

$$n_1 = n_2$$

$$V_{\text{vzorek}} = 50 \text{ ml}$$

$$C_{\text{vzorek}} = 1,963 \times 10^{-4} / 50 \times 10^{-3}$$

$$C_{\text{vzorek}} = 3,926 \times 10^{-3} \text{ mol/l} = 3,926 \text{ mmol/l}$$

Koncentrace iontů vápenatých a hořečnatých: 3,926 mmol/l

Určení tvrdosti dle stupnice: **velmi tvrdá voda**

Vzorek Bojnice – vrt Z 2

$$n_2 = V_{\text{chel}} \cdot C_{\text{chel}}$$

$$n_2 = 19,73 \times 10^{-3} \times 0,00956$$

$$n_2 = 1,88619 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$C_{\text{vzorek}} = n_1 / V_{\text{vzorek}}$$

$$n_1 = n_2$$

$$V_{\text{vzorek}} = 50 \text{ ml}$$

$$C_{\text{vzorek}} = 1,88619 \times 10^{-4} / 50 \times 10^{-3}$$

$$C_{\text{vzorek}} = 3,77238 \times 10^{-3} \text{ mol/l} = 3,77238 \text{ mmol/l}$$

Koncentrace iontů vápenatých a hořečnatých: 3,926 mmol/l

Určení tvrdosti dle stupnice: **tvrdá voda**

Tabulka naměřených hodnot: stanovení koncentrace vápníku

Vzorek + místo odběru	Stanovení č. 1 (spotřeba chelatonu v ml)	Stanovení č. 2 (spotřeba chelatonu v ml)	Stanovení č. 3 (spotřeba chelatonu v ml)	Průměrná spotřeba chelatonu v ml
Klinger	8,3	7,5	7,1	7,63
Kalvária Banská Štiavnica	4	3,2	3,2	3,47
Bojnice – vrt BR- 2/2	14,2	13,2	13	13,46
Bojnice – vrt Z 2	13,3	13,2	13,5	13,3

1) Stanovení koncentrace vápníku

$$\begin{aligned} n_2 &= V_{\text{chel.}} \cdot C_{\text{chel.}} \\ n_1 &= V_{\text{vzorek}} \cdot C_{\text{vzorek}} \end{aligned}$$

Platí : $n_1 = n_2$

Vzorek Klinger

$$n_2 = V_{\text{chel.}} \cdot C_{\text{chel.}}$$

$$n_2 = 7,63 \times 10^{-3} \times 0,00956$$

$$n_2 = 7,29428 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$C_{\text{vzorek}} = n_1 / V_{\text{vzorek}}$$

$$n_1 = n_2$$

$$V_{\text{vzorek}} = 50 \text{ ml}$$

$$C_{\text{vzorek}} = 7,29428 \times 10^{-5} / 50 \times 10^{-3}$$

$$C_{\text{vzorek}} = 1,459 \times 10^{-3} \text{ mol/l} = 1,459 \text{ mmol/l}$$

$$c_{\text{Ca}^{2+}} = 1,459 \text{ mmol} \times \text{dm}^{-3}$$

Vzorek Kalvária Banská Štiavnica

$$n_2 = V_{\text{chel.}} \cdot C_{\text{chel.}}$$

$$n_2 = 3,47 \times 10^{-3} \times 0,00956$$

$$n_2 = 3,317 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$C_{\text{vzorek}} = n_1 / V_{\text{vzorek}}$$

$$n_1 = n_2$$

$$V_{\text{vzorek}} = 50 \text{ ml}$$

$$C_{\text{vzorek}} = 3,317 \times 10^{-5} / 50 \times 10^{-3}$$

$$C_{\text{vzorek}} = 6,634 \times 10^{-4} \text{ mol/l} = 0,6634 \text{ mmol/l}$$

$$c_{\text{Ca}^{2+}} = 0,6634 \text{ mmol/l}$$

Vzorek Bojnice – vrt BR-2/2

$$n_2 = V_{\text{chel}} \cdot C_{\text{chel}}$$

$$n_2 = 13,46 \times 10^{-3} \times 0,00956$$

$$n_2 = 1,287 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$c_{\text{vzorek}} = n_1 / V_{\text{vzorek}}$$

$$n_1 = n_2$$

$$V_{\text{vzorek}} = 50 \text{ ml}$$

$$c_{\text{vzorek}} = 1,287 \times 10^{-4} / 50 \times 10^{-3}$$

$$c_{\text{vzorek}} = 2,574 \times 10^{-3} \text{ mol/l} = 2,574 \text{ mmol/l}$$

$$c_{\text{Ca}^{2+}} = 2,574 \text{ mmol/l}$$

Vzorek Bojnice – vrt Z 2

$$n_2 = V_{\text{chel}} \cdot C_{\text{chel}}$$

$$n_2 = 13,3 \times 10^{-3} \times 0,00956$$

$$n_2 = 1,2745 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$c_{\text{vzorek}} = n_1 / V_{\text{vzorek}}$$

$$n_1 = n_2$$

$$V_{\text{vzorek}} = 50 \text{ ml}$$

$$c_{\text{vzorek}} = 1,2745 \times 10^{-4} / 50 \times 10^{-3}$$

$$c_{\text{vzorek}} = 2,549 \times 10^{-3} \text{ mol/l} = 2,549 \text{ mmol/l}$$

$$c_{\text{Ca}^{2+}} = 2,549 \text{ mmol/l}$$

2) Stanovení koncentrace hořčíku

$$c_{\text{Mg}^{2+}} = c_{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}} - c_{\text{Ca}^{2+}}$$

Vzorek Klinger

$$c_{\text{Mg}^{2+}} = c_{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}} - c_{\text{Ca}^{2+}}$$

$$c_{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}} = 2,671 \text{ mmol/l}$$

$$c_{\text{Ca}^{2+}} = 1,459 \text{ mmol/l}$$

$$c_{\text{Mg}^{2+}} = 2,671 - 1,459$$

$$c_{\text{Mg}^{2+}} = 1,212 \text{ mmol/l}$$

Vzorek Kalvária Banská Štiavnica

$$c_{\text{Mg}^{2+}} = c_{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}} - c_{\text{Ca}^{2+}}$$

$$c_{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}} = 0,778 \text{ mmol/l}$$

$$c_{\text{Ca}^{2+}} = 0,6634 \text{ mmol/l}$$

$C_{Mg+2}=0,778 - 0,6634$
 $C_{Mg+2}=0,1146 \text{ mmol/l}$

Vzorek Bojnice – vrt BR-2/2

$$C_{Mg+2} = C_{Ca+2+ Mg+2} - C_{Ca+2}$$

$C_{Ca+2+ Mg+2}=3,926 \text{ mmol/l}$
 $C_{Ca+2}=2,574 \text{ mmol/l}$

$C_{Mg+2}=3,926 - 2,574$
 $C_{Mg+2}=1,352 \text{ mmol/l}$

Vzorek Bojnice – vrt Z 2

$$C_{Mg+2} = C_{Ca+2+ Mg+2} - C_{Ca+2}$$

$C_{Ca+2+ Mg+2}=3,77238 \text{ mmol/l}$
 $C_{Ca+2}=2,549 \text{ mmol/l}$

$C_{Mg+2}=3,77238 - 2,549$
 $C_{Mg+2}=1,22338 \text{ mmol/l}$

Závěr

Odběrové místo	Geologické podloží	Celková tvrdost	C_{Ca+2}	C_{Mg+2}
Klinger	Plagioklas, amfiboly,pyroxenybiotit, křemen	2,671 mmol/l	1,459 mmol/l	1,212 mmol/l
Banská Štiavnica	Plagioklas, amfiboly,pyroxenybiotit, křemen	0,778 mmol/l	0,6634 mmol/l	0,1146 mmol/l
Bojnice vrt BR 2/2	Jílovec	3,926 mmol/l	2,574 mmol/l	1,352 mmol/l
Bojnice vrt Z 2	Jílovec	3,77238 mmol/l	2,549 mmol/L	1,223 mmol/l

- Jaký vliv na tvrdost vody má geologické podloží a potvrdil se u sledovaných vzorků?

Geologické podloží má mít vliv na tvrdost vody v dané oblasti. Tvrdost vody je často způsobena rozpouštěním minerálů, jako je vápník a hořčík z hornin, kterými voda protéká nebo které jí dodávají minerální látky. Například voda, která protéká vápenatým podložím, bude pravděpodobně tvrdší než voda protékající měkkými horninami. V Bojnicích se nachází jílovec a v Banské Štiavnici plaioklasy, amfiboly, pyroxeny a další. Součástí jílovce je vápník. Vliv podloží na tvrdost vody se potvrdil.

- **Rozdíly mezi tvrdostí povrchové a podzemní vody u sledovaných vzorků.**

Podzemní voda je tvrdší vlivem prosakování do podzemí a současného rozpouštění minerálních látek, kterými se obohacuje. (viz. vzorky z Bojnic).

- **Doporučený denní příjem vápníku a hořčíku a vliv na lidské zdraví.**

Doporučený příjem: Ca – 40 – 80 mg/l Mg – 20- 30 mg/l

Obecně lze říci, že vyšší obsah analyzovaných minerálů v pitné vodě je vhodnější pro lidské zdraví.

Citace z časopisu Vesmír 2024/4: I pitná voda může škodit (Kožíšek F.)

O zdravotním významu těchto prvků v pitné vodě se uvažovalo již na přelomu 19. a 20. století, ale teprve koncem padesátých let se v Japonsku pomocí epidemiologické studie přišlo na to, že v oblastech, kde je pitná voda kyselější a měkkší (čili kde má nižší obsah Ca a Mg), je vyšší úmrtnost na mozkovou mrtvici než v oblastech s tvrdší vodou. Od té doby bylo toto zjištění – rozšířené obecně nejenom na cerebrovaskulární (mozkově-cévní), ale především na kardiovaskulární (srdečně-cévní) onemocnění – potvrzeno desítkami různých druhů epidemiologických studií v různých zemích světa (např. v USA, Kanadě, Švédsku, Velké Británii, Francii, Itálii, Rusku, JAR).

V průběhu sedmdesátých a osmdesátých let se zjistilo, že klíčovou roli v ochranném účinku tvrdé vody vůči kardiovaskulárním onemocněním hraje obsah hořčíku, zatímco vápník působí spíše podpůrně. Jiné studie z Kanady, Anglie a Švédska prokázaly, že obsah hořčíku ve vodě koresponduje s obsahem hořčíku v srdečním svalu, a byl objasněn mechanismus, jímž nedostatek hořčíku vede ke stažení cév a srdečním arytmiím, což jsou pravděpodobně hlavní příčiny zvýšené úmrtnosti na akutní infarkt myokardu v oblastech, kde je nízký obsah hořčíku v pitné vodě. Nedávná meta-analýza nejdůležitějších epidemiologických studií potvrdila statisticky významný vztah mezi obsahem hořčíku v pitné vodě a úmrtností na kardiovaskulární onemocnění: u populací zásobovaných vodou s obsahem Mg 2,5 – 8,2 mg.l⁻¹ byla o 25 % vyšší úmrtnost než u populací zásobovaných vodou s obsahem Mg 8,3 – 19,4 mg.l⁻¹.

