水的硬度測定

目的 利用 EDTA 的強螯合力以測定水中之 Ca²⁺及 Mg²⁺含量,藉以鑑定水的硬度,也可利用相同方法檢測鮮奶中鈣與鎂的含量。

原理 水的硬度檢測是鑑定一般供水系統水品質的因素之一,水硬度的定義是以水中所含的鈣離子和鎂離子的量而定。但分析時,並不特別區分 Ca²⁺ 與 Mg²⁺,而且大部分硬度的造成是由於土壤中碳酸鹽的沉澱物所引起,因此硬度通常是以碳酸鈣的重量百萬分比(parts per million, ppm)表之。若硬度為 1 ppm 之供應水,即表示一百萬克的水中含有 1 克的 CaCO₃ 或表示 1 公升的水中含有 1 毫克的 CaCO₃。

$$1 \text{ ppm CaCO}_3 = \frac{1 \text{ mg CaCO}_3}{1 \text{L H}_2 \text{O}}$$

以前用肥皂洗衣服或浴盆洗澡時,硬水的影響較為明顯,因 Ca²⁺和 Mg²⁺與肥皂形成不溶的鹽類,而黏在衣服或浴盆上形成浮渣,非常容易觀察。使用清潔劑最明顯的好處,就是不受硬水影響,這也是現在洗衣服已經使用清潔劑取代肥皂的理由。

水的硬度可利用 EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid,縮寫為 H_4Y) 的滴定而測定之。EDTA 是一種螯合劑,為弱酸,在完全中和時可放出四個氫離子,其結構如下:

由於四個酸的 H 失去和兩個氮原子上,皆含有未鍵結電子對,所以 Y⁴⁻ 能與中心金屬陽離子形成高至六配位的錯合物。此錯合物相當穩定,而且它與金屬離子形成錯合離子的條件,通常可控制在兩者的莫耳比為 1:1。因此,在測定一種金屬陽離子濃度的滴定中,可藉由滴入的 EDTA 與金屬離子作用達滴定終點時所的用量,來決定金屬離子的濃度。

在本實驗中,可先用碳酸鈣配製標準 Ca²⁺離子溶液,來標定 EDTA 溶液的濃度,再用此 EDTA 溶液來測未知的水樣品。因 EDTA 和 Ca²⁺ 的水溶液均為無色,所以用一種特殊藍色指示劑羊毛絡黑 T (Eriochrome

black T,縮寫 E.B.T,以 H_2In^- 表示),來偵測滴定終點,此指示劑可與鎂離子形成穩定的紅色錯合物, $MgIn^-$ 。硬水中如有微量的 $MgIn^-$ 存在時,當 EDTA 開始加入時,先與游離的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 結合,直到溶液中 Ca^{2+} 與 Mg^{2+} 均與 EDTA 形成螯合物時,此時再加入的 EDTA 立刻將 $MgIn^-$ 解離,而與 Mg^{2+} 螯合,使得指示劑回復到藍色,表示達到滴定終點。

$$O_3$$
S O_3 N O_4 N O_5 N O_7 N

Eriochrome black T

在硬水滴定過程中使用氨水的緩衝液($NH_3-NH_4^+$),控制溶液在 pH=10 的環境下進行,此時 EDTA 成 HY^3 -的型式,此型式僅能與第二族 元素離子形成良好的錯合物,而不會與經常存在水中的其他離子(如 Fe^{3+}) 反應,滴定的反應方程式如下:

主反應:
$$HY^{3-}(aq) + Ca^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons CaY^{2-}_{(aq)} + H^{+}_{(aq)}$$
 $HY^{3-}_{(aq)} + Mg^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons MgY^{2-}_{(aq)} + H^{+}_{(aq)}$ 終 點: $HY^{3-}_{(aq)} + MgIn^{-}_{(aq)} \rightleftharpoons MgY^{2-}_{(aq)} + HIn^{2-}_{(aq)}$ 紅色 藍色

- 器材 滴定管,100 mL 量瓶,燒杯,攪拌器,磁石(攪拌子),250 mL 錐形瓶,漏斗,蝴蝶夾,量筒
- 藥品 CaCO₃, EDTA, NH₄Cl, NH₄OH, Eriochrome black T (E.B.T), HCl, 鮮奶

注意事項:

- 1. 量瓶內的溶液必須與室溫接近,不可直接將量瓶用來加熱或低溫冷卻。
- 2. 量瓶配完標準溶液後,就將溶液倒入燒杯中備用;量瓶不用來保存溶液。
- 3. 量瓶使用完後,洗淨交回,瓶蓋勿蓋上。
- 4. 將放置標準溶液的燒杯蓋上保鮮膜、貼上標籤,避免污染。
- 5. 依組別編號取用滴定管!

- 6. 滴定管使用完後,旋栓要拆下來洗;然後依序裝回旋栓。
- 7. 記得先將燒杯中的磁石取出,方可倒棄溶液。
- 8. 使用完攪拌器後,關掉電源,拔掉插頭。

實驗步驟

A. 配製標準 Ca²⁺ 溶液

- 1. 稱 0.16 g 左右的 CaCO₃,重量精確記錄到 1 mg,置入一 100 mL 的燒杯中。加入 5 mL 的蒸餾水,再慢慢加入 16 滴 6 M HCl,用錶玻璃蓋住燒杯,讓杯內反應進行使固體溶解,若尚有殘留未能溶解的固體,可再加 6 M HCl,直至所有的 CaCO₃ 固體溶解,用少許蒸餾水潤洗杯壁,然後加熱至沸騰。 (不要與釋出的 CO₂ 氣泡混淆,CO₂ 的釋出與加熱沸騰過程同時進行。)
- 2. 加入 20 mL 蒸餾水,攪拌冷卻後將溶液倒入 100 mL 量瓶內,再用少量蒸餾水潤洗燒杯並再倒入量瓶內,如此重複幾次,以確定所有 Ca²⁺全部倒入瓶內。
- 3. 用滴管緩慢加蒸餾水至標線,蓋上瓶蓋,來回顛倒量瓶數次,使之充分 混合。

※ 滴定前的準備

- 1. 取 0.1 M EDTA 溶液 15 mL, 加蒸餾水稀釋至總體積為 150 mL, 混合均 与, 備用。
- 2. 將滴定管徹底洗淨,用約5 mL 稀釋過的 EDTA 溶液潤洗滴定管,至少重複二次。打開開關放出潤洗的 EDTA 溶液,再關開關,然後以漏斗輔助,將 EDTA 溶液加入滴定管至50 mL 高度(刻度0),確定滴定管內及滴定管下方尖端處沒有任何氣泡。
- 3. 滴定前, 將漏斗取下。

B. 空白滴定

1. 參考溶液的製備:取 25 mL 蒸餾水和 5 mL pH = 10 的緩衝液放入 250 mL 錐形瓶中。加入 8 滴的 Eriochrome black T (E.B.T) 指示劑,此時溶液 應為天藍色,就用此溶液當作滴定終點的參考。 2. 如果參考溶液的顏色為藍紫色,則使用 EDTA 溶液滴定至天藍色,將所需的 EDTA 體積記錄下來,此即稱為空白滴定。在計算 EDTA 溶液濃度時,須將空白滴定所使用的 EDTA 溶液體積扣除。

C. EDTA 溶液的標準化

- 1. 取 25 mL 的標準 Ca^{2+} 溶液放入 250 mL 錐形瓶內,加入 5 mL pH = 10 的 緩衝液,和 8 滴的 E.B.T 指示劑,此時溶液應為紅色。
- 2. 取稀釋過的 EDTA 溶液裝滿滴定管(刻度為 0),記錄開始時滴定管的刻度後,開始滴入 EDTA 溶液於錐形瓶中並旋轉搖晃之。在接近終點時,顏色開始淡褪且變成紫色,直到紅色消失而溶液顏色變天藍色(較淡於參考溶液的顏色),就是達到滴定終點,記錄終點時滴定管的刻度,算出滴定所需體積*。保留此滴定液當作下一個滴定的參考。
 - *接近終點的反應相當緩慢(約1秒),所以不必著急。
 - *如果你對滴定終點的顏色有懷疑,可加幾滴 Ca²⁺離子於溶液內,再以 EDTA 滴定,重複此過程,但不需記錄所需 EDTA 體積,直至你能以 一滴 EDTA 溶液控制滴定終點。
- 3. 重複第 1~2 步驟一次。

D. 鮮奶中鈣含量的測定

拿 10mL 量筒跟老師領取 5 mL 的鮮奶樣品,取回後倒入 250mL 燒杯中,加入 45mL 蒸餾水攪拌均匀(稀釋 10 倍),分兩次滴定,每次將 25mL 稀鮮奶放入 250 mL 錐形瓶內,加入 5 mL pH = 10 的緩衝液,和 8 滴的 E.B.T 指示劑,此時溶液應為紅色。重複 C 部分第 2 步驟進行滴定直到終點。

水的硬度測定

實驗報告

结果(網底的空格為觀察或記錄之數據,其	丰餘則填入計算數據)	
A. 🏻	配製標準 Ca ²⁺ 溶液		
CaC	CO3的重量		g
製作	備 Ca ²⁺ 溶液的總體積	100	mL
	品中 CaCO3 的莫耳數 CaCO3 式量為 100.1)	計算過程:	mol
	+ 溶液的濃度= CaCO3的莫耳數 溶液的體積(L) 意: 計算時體積應先從毫升換算成公升)	計算過程:	M
与	り	計算過程:	mol
歩き	欠滴定 25 mL Ca ²⁺ 溶液的莫耳數	可升地性,	

B. 空白滴定

=Ca²⁺溶液的濃度 × 溶液的體積(0.025 L)

組別:

組員簽名:

滴定管中的初讀數	mL
滴定管中的末讀數	mL
滴定參考溶液所需 EDTA 的體積	mL

C. EDTA 溶液的標準化

滴定次數	第一次	第二次
滴定管初讀數	mL	mL
滴定管末讀數	mL	mL
滴定 Ca ²⁺ 溶液所需 EDTA 的體積 =滴定管末讀數一滴定管初讀數	mL	mL
滴定 Ca ²⁺ 溶液所需 EDTA 的平均體積		mL
空白滴定所需 EDTA 的體積 (由 B 部份得知)		mL
滴定 Ca ²⁺ 溶液所需 EDTA 的平均體積 (須扣除空白滴定的體積)		mL
EDTA 的濃度		M
参考公式: M EDTA × V EDTA (L) = 25 mL Ca ²⁺ 溶液的莫耳數 (注意: 計算時體積應先從毫升換算成公升; 25mL Ca ²⁺ 溶液的莫耳數使用 p.5 計算結果)	計算過程:	

D. 牛奶中鈣含量的測定

市售牛奶品牌:_____

滴定次數 	第一次	第二次
稀釋後牛奶的體積	mL	mL
滴定管初讀數	mL	mL
滴定管末讀數	mL	mL
滴定稀牛奶所需 EDTA 的體積 =滴定管末讀數一滴定管初讀數	mL	mL
滴定稀牛奶所需 EDTA 的平均體積		mL
滴定稀牛奶所需 EDTA 的平均體積-空白滴定體積		mL
滴定稀牛奶所需 EDTA 的毫莫耳數		mmol
=M EDTA × V 滴定稀牛奶所需 EDTA 的平均體積-空白滴定體積(mL)	計算過程:	
(注意: EDTA 體積莫耳濃度應使用 p.6 標準化之濃度)		
		mg
滴定稀牛奶所含鈣的毫克數 (鈣式量為 40.1)	計算過程:	
=滴定稀牛奶所需 EDTA 的毫莫耳數 × 鈣的式量		
		mg
一瓶牛奶所含鈣的毫克數	計算過程:	
=滴定稀牛奶所含鈣的毫克數/2.5mL		
×一瓶牛奶體積(mL)		

問題

1.	何謂硬水?硬水的使用可能造成何種問題?
2.	(1)本實驗的指示劑為何?
	(2)為何滴定時要加入此指示劑?
3.	為何一般水中含有 Ca ²⁺ 或 Mg ²⁺ ? 請詳述之。
4.	本實驗中之緩衝液是選用 NH3-NH4+,是否可改用其他緩衝溶液?為什麼?

. 本實馬	儉中所測的	是 Ca ²⁺ 與	Mg^{2+} ,	可否分别源	則量 Ca ²⁺	或 Mg ²⁺ ?	請述
合纪 辞							
侖紀錄							
侖紀錄							
扁紀錄							
扁紀錄							
新紀錄							
新紀錄							
新紀錄							
命紀錄							
扁紀錄							
角紀錄							
角紀錄							
角紀錄							
角紀錄							
角紀錄							