

實驗十三 水的硬度測定

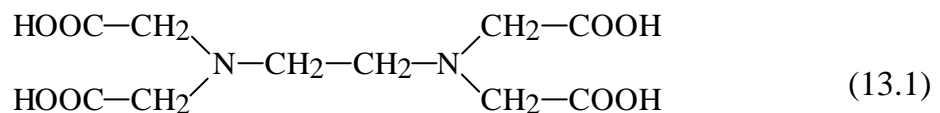
目的 利用 EDTA 的強螯合力以測定水中之 Ca^{2+} 及 Mg^{2+} 含量，藉以鑑定水的硬度。

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 Ca^{2+} 與 Mg^{2+} ，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 CaCO_3 或表示 1 公升的水中含有 1 毫克的 CaCO_3 。

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

以前用肥皂洗衣服或浴盆洗澡時，硬水的影響較為明顯，因 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 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。

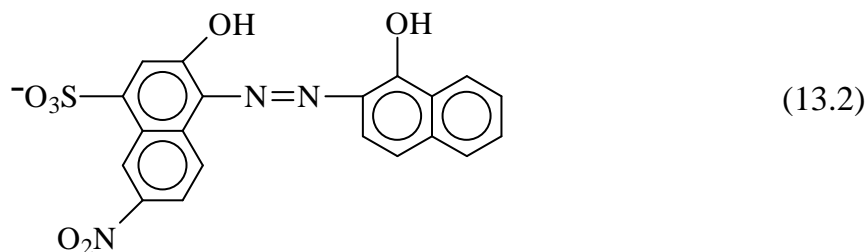
水的硬度可利用 EDTA（ethylenediaminetetraacetic acid，縮寫為 H_4Y ）的滴定而測定之。EDTA 是一種螯合劑，為弱酸，在完全中和時可放出四個氫離子，其結構如下：



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 Y^{4-} 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用的用量，來決定金屬離子的濃度。

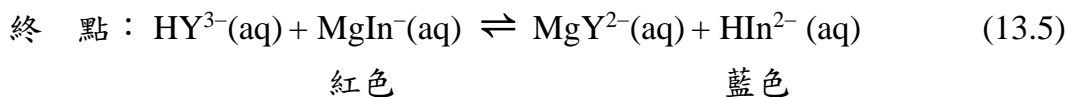
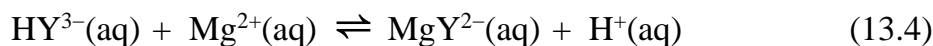
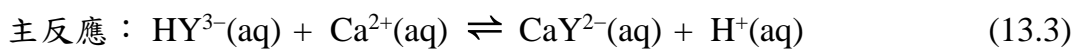
在本實驗中，可先用碳酸鈣配製標準 Ca^{2+} 離子溶液，來標定 EDTA 溶液的濃度，再用此 EDTA 溶液來測未知的水樣品。因 EDTA 和 Ca^{2+} 的水溶液均為無色，所以用一種特殊藍色指示劑羊毛絡黑 T（Eriochrome

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。



Eriochrome black T

在硬水滴定過程中使用氨水的緩衝液 ($\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$)，控制溶液在 $\text{pH}=10$ 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：



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 CaCO_3 ，EDTA， NH_4Cl ， NH_4OH ，Eriochrome black T (E.B.T)， HCl ，水樣品（自行攜帶至少 500 mL）

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 Ca^{2+} 溶液

1. 稱 0.16 g 左右的 CaCO_3 ，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 CaCO_3 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 CO_2 氣泡混淆， CO_2 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 Ca^{2+} 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 20 mL，加蒸餾水稀釋至總體積為 200 mL，混合均勻，備用。
2. 將滴定管徹底洗淨，用約 5 mL 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，再關閉開關，然後以漏斗輔助，將 EDTA 溶液加入滴定管至 50 mL 高度，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 EDTA 溶液裝滿滴定管，記錄開始時滴定管的刻度後，開始滴入 EDTA 溶液於錐形瓶中並攪拌之。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 Ca^{2+} 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. 水樣品的硬度測定

1. 助教提供的水樣品之硬度測定(2 次)

取 25 mL 的未知水樣品放入 250 mL 錐形瓶內，記下未知水樣品編號，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。

2. 自己帶來的水樣品之硬度測定(1 次)

取 500 mL 自己帶來的未知水樣品倒入 1000 mL 燒杯內，加入 25 mL pH = 10 的緩衝液，和 20 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。

實驗十三 水的硬度測定

實驗前問題

學系 _____ 學號 _____ 姓名 _____ 組別 _____ 日期 _____

1. 將 0.488 g 的 CaCO_3 溶解於 6 M HCl 中，再稀釋至 250 mL，回答下列問題：

問題	答案	計算過程
a. 溶液中 CaCO_3 的莫耳數是多少？（ CaCO_3 式量 100.1）		
b. Ca^{2+} 在 250 mL 溶液中的濃度 (M) 是多少？		
c. 取 25 mL 的 Ca^{2+} 溶液當作被滴定液，則此溶液含有多少 mol 的 Ca^{2+} ？		

2. 上題中的 25 mL 被滴定液，用 EDTA 溶液滴定到終點時，共用了 EDTA 22.38 mL，回答下列問題：

問題	答案	計算過程
a. 共用了 EDTA 多少 mol？		
b. EDTA 的濃度 (M) 是多少？		

普通化學實驗

3. 用問題 2. 中的 EDTA 溶液滴定 100 mL 的未知水樣品，到達滴定終點時，共用去了 EDTA 31.62 mL，回答下列問題：

問題	答案	計算過程
a. 滴定所用去 EDTA 的莫耳數 (mol) 是多少？		
b. 100 mL 的水樣品中，含有多少 mol 的 Ca^{2+} ？		
c. 若 Ca^{2+} 都由 CaCO_3 解離出，則 1 公升的硬水中，含有多少 mol 的 CaCO_3 ？		
d. 若 Ca^{2+} 都由 CaCO_3 解離出，則 1 公升的硬水中，含有多少克的 CaCO_3 ？		
e. 若 $1 \text{ ppm } \text{CaCO}_3 = \frac{1 \text{ mg } \text{CaCO}_3}{1 \text{ L H}_2\text{O}}$ ，則該水的硬度是多少 ppm CaCO_3 ？		

4. 何謂硬水？硬水的使用可能造成何種問題？

5. 何謂螯合劑？其功用為何？

實驗十三 水的硬度測定

實驗報告

學系 _____ 學號 _____ 姓名 _____ 組別 _____ 日期 _____

結果（網底的空格為觀察或記錄之數據，其餘則填入計算數據）

A. 配製標準 Ca^{2+} 溶液

CaCO ₃ 的重量	g
製備 Ca^{2+} 溶液的總體積	100 mL
樣品中 CaCO ₃ 的莫耳數 (CaCO ₃ 式量為 100.1)	mol
	計算過程：
Ca ²⁺ 溶液的濃度 = $\frac{\text{CaCO}_3 \text{ 的莫耳數}}{\text{溶液的體積(L)}}$	M
	計算過程：
每次滴定 25 mL Ca^{2+} 溶液的莫耳數 = Ca^{2+} 溶液的濃度 × 溶液的體積(0.025 L)	mol
	計算過程：

B. 空白滴定

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 - 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	
參考公式： $M_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}} (\text{L})$ = 25 mL Ca^{2+} 溶液的莫耳數	計算過程：	

D. 水樣品的硬度測定

1. 助教提供的水樣品的硬度測定

未知編號：

滴定次數	第一次	第二次
水樣品的體積	mL	mL
滴定管初讀數	mL	mL
滴定管末讀數	mL	mL
滴定水樣品的 EDTA 體積 = 滴定管末讀數 - 滴定管初讀數	mL	mL
滴定水樣品的 EDTA 平均體積 扣除空白滴定的 EDTA 平均體積	mL	
滴定 1L 水樣品所需 EDTA 的平均體積 $= V_{\text{扣除空白滴定的 EDTA 體積(mL)}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{\text{水樣品的體積(mL)}}$	mL	
每公升的水樣品所需 EDTA 的莫耳數 (即 CaCO ₃ 的莫耳數 / 公升 H ₂ O) $= M_{\text{EDTA}} \times V_{\text{1L 水樣品所需 EDTA 的平均體積(L)}}$	mol	
每公升的水樣品所含 CaCO ₃ 的克數 (CaCO ₃ 式量為 100.1) $= \text{每公升的水樣品所需 EDTA 的莫耳數} \times \text{CaCO}_3 \text{ 的式量}$	g	
水樣品的硬度(CaCO ₃) (1 ppm CaCO ₃ = $\frac{1 \text{ mg CaCO}_3}{1 \text{ L H}_2\text{O}}$) $= \text{每公升的水樣品所含 CaCO}_3 \text{ 的克數} \times 1000$	ppm	

2. 自己帶來的水樣品的硬度測定

滴定次數	第一次
水樣品的體積	mL
滴定管初讀數	mL
滴定管末讀數	mL
滴定水樣品所需 EDTA 的體積 = 滴定管末讀數 - 滴定管初讀數	mL
扣除空白滴定的 EDTA 體積	mL
滴定 1 L 水樣品所需 EDTA 的體積 = $V_{\text{扣除空白滴定的 EDTA 體積(mL)}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{\text{水樣品的體積(mL)}}$	mL 計算過程：
每公升的水樣品所需 EDTA 的莫耳數 (即 CaCO ₃ 的莫耳數 / 公升 H ₂ O) = $M_{\text{EDTA}} \times V_{\text{1L 水樣品所需 EDTA 的體積(L)}}$	mol 計算過程：
每公升的水樣品所含 CaCO ₃ 的克數 (CaCO ₃ 式量為 100.1) = 每公升的水樣品所需 EDTA 的莫耳數 × CaCO ₃ 的式量	g 計算過程：
水樣品的硬度(CaCO ₃) ($1 \text{ ppm CaCO}_3 = \frac{1 \text{ mg CaCO}_3}{1 \text{ L H}_2\text{O}}$) = 每公升的水樣品所含 CaCO ₃ 的克數 × 1000	ppm 計算過程：

問題

1. (1)本實驗的指示劑為何?
(2)為何滴定時要加入此指示劑?

2. 本實驗中只測硬水的 Ca^{2+} 及 Mg^{2+} ，可否應用此滴定方法測量其他金屬離子，如 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Mn^{2+} ...等?

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 $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$ ，是否可改用其他緩衝溶液？為什麼？

普通化學實驗

5. 本實驗中之指示劑 E.B.T 可換為其他的指示劑嗎？其理由是什麼？

6. 本實驗中所測的是 Ca^{2+} 與 Mg^{2+} ，可否分別測量 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} ？請述之。

討論