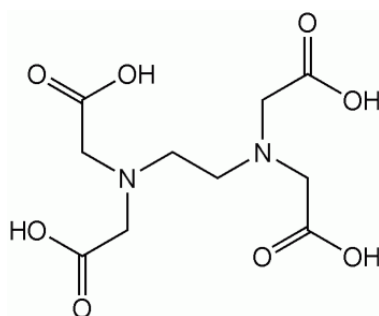


微量化學實驗：水的總硬度微量測定

■ 原理和概念

在自然界中形成硬水的主要離子有鈣離子 (Ca^{2+})、鎂離子 (Mg^{2+})、鐵離子 (Fe^{3+}) 和碳酸氫根離子 (HCO_3^-)。含有碳酸氫根離子的硬水被歸類為暫時硬水，這種硬水可以經由煮沸把水「軟化」，進而以排除二氧化碳的方式去除碳酸氫根離子，不過也會因碳酸根離子 (CO_3^{2-}) 的形成，再與鈣離子、鎂離子及鐵離子沉澱而產生水垢。不能藉由煮沸的方式除去金屬離子的硬水稱作永久硬水，其離子有鈣離子、鎂離子、鐵離子以及硫酸根離子 (SO_4^{2-})。

本實驗的目的是要測量在水中造成永久硬水的金屬離子濃度，使用已知濃度的乙二胺四乙酸 (ethylenediaminetetraacetic acid, EDTA) 溶液進行錯合滴定。這種酸在水溶液中扮演多配位之配位基的角色，因為它可以螯合許多金屬離子，而且形成穩定的錯化合物，所以 EDTA 在化學分析中常被廣泛應用，用它來當作滴定液 (titrant)。含有四質子的 EDTA 分子之結構式，如圖一所示。



圖一：EDTA 分子的結構式

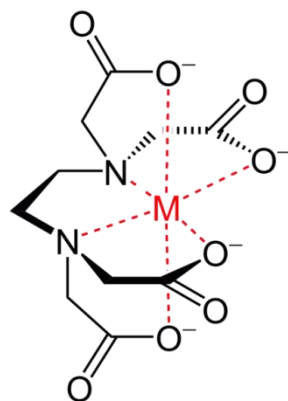
(圖片來源：https://en.wikipedia.org/wiki/Ethylenediaminetetraacetic_acid)

習慣上，EDTA 的分子用 H_4Y 表示，由於 H_4Y 是一個四質子酸，因此牽涉到很多物種 (species) 的平衡，大部分含有 H_4Y 、 H_3Y^- 、 H_2Y^{2-} 、 HY^{3-} 、 Y^{4-} 及 H^+ 等離子。在不同的酸鹼環境下，各物種的莫耳分率不同。

由於 H_4Y 只微溶於水中，因此製備 EDTA 溶液時，需要選用相對可溶的且可購買得到的二鈉鹽類 ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，或以 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 表示) 當作起始物。這種鹽類在溶液中存在的大部分物種為 H_2Y^{2-} 離子，其溶液的 pH 值約為 4.40。

EDTA 的解離和非解離程度其實與 pH 值有很大的關聯，在任一個特定的 pH 值，EDTA 各種解離的物種所佔的莫耳分率是可以由四個酸的解離常數計算出來的。這裡不描述其計算

過程，計算結果可以得知，例如：pH 值在 6–9 的範圍中，存在高莫耳分率的 H_2Y^{2-} 和 HY^{3-} ；在 pH 值 9–12 的範圍中，存在著很高莫耳分率的 Y^{4-} 和 HY^{3-} 。大多數的金屬離子與 EDTA 的滴定會在鹼性溶液中進行，產生穩定的且一對一的錯化合物。圖二是一個金屬離子和一個 EDTA 分子所產生的一個六配位之八面體的錯化合物，M-EDTA。



圖二：M-EDTA 的八面體錯化合物

(圖片來源：<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Medta.png>)

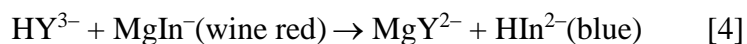
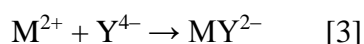
通常，在鹼性溶液中金屬離子與 EDTA 所形成的錯化合物很穩定，不過它們會在中性或酸性溶液中解離，導致形成錯化合物的平衡有所移動，而造成不很穩定的錯化合物。因此，要做出精確的滴定反應，必須取決於溶液中合適的 pH 值範圍，在滴定的過程中，氫離子 (H^+) 會釋放出而使得 pH 值下降，以致影響到金屬離子與 EDTA 形成的錯化合物。為了維持 pH 值在合適的範圍，需要使用充足的惰性緩衝溶液系統，例如：氨水 (NH_3) 與氯化銨 (NH_4Cl) 的混合液。

在錯合滴定中，必須使用金屬指示劑 (metallochromic indicator)，它與大多數的金屬離子產生有顏色的且穩定的錯化合物，也能夠當成酸鹼指示劑，例如：羊毛銻黑 T (Eriochrome Black T, EBT) 與大部分的金屬離子 (M^{2+}) 形成酒紅色的錯化合物， $\text{M}(\text{EBT})^{2+}$ 。通常，在鹼性緩衝溶液，金屬指示劑以 HIn^{2-} 表示，能夠與金屬離子結合而形成錯化合物 (MIn^-) 呈現酒紅色，如式[1]所示。

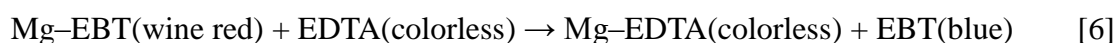
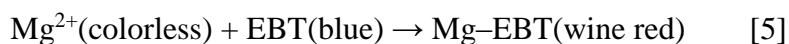


在 pH 10 的緩衝溶液下，EDTA 以 HY^{3-} 和 Y^{4-} 的形式存在為主。當加入 EDTA 到上述酒紅色的待測液中， MIn^- 中的 M^{2+} 會慢慢地被移走，然後生成較穩定的 MY^{2-} 的錯化合物，如式[2]和[3]所示。由於 CaY^{2-} 比 MgY^{2-} 穩定，因此 HY^{3-} 優先與 Ca^{2+} 錯合，再與 Mg^{2+} 錯合。最後加入的 EDTA 取代在 MgIn^- 的 Mg^{2+} ，而增加沒有配位的 HIn^{2-} 濃度。當 HIn^{2-} 幾乎沒有金屬離子結合時，呈現純藍色，這顏色表示滴定終點，如式[4]所示。由於 HIn^{2-} 與鈣離子的反應速率很慢，而與鎂離子的反應速率卻很快，因此在滴定液中加入鎂離子，使滴定終點的顏色變化

變得明顯。



在測定水的總硬度時，通常使用 EBT 當作金屬指示劑，其與水中的 Mg^{2+} 錯合，其反應及顏色變化，如式[5]所示。當 EDTA 與水中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 錯合完畢後，立即與 EBT 的金屬離子錯合，變回藍色達到滴定終點，如式[6]所示。



由於測定水中的個別的鈣離子和鎂離子的硬度不是很方便，因此假設以鈣離子代表鈣離子和鎂離子之和，並以碳酸鈣 ($CaCO_3$) 的形式表示總硬度，總硬度的單位通常以 $mg\ CaCO_3/L$ (或 $CaCO_3\ ppm$) 表示，如式[7]所示。

$$CaCO_3\ ppm = [M_{EDTA}(\text{mol/L}) \times V_{EDTA}(\text{L}) \times 100.1(\text{g/mol}) \times 1000\ \text{mg/g}] / [V_{\text{water}}(\text{L})] \quad [7]$$

■ 微量滴定管的製作和操作

一、器材和工具

丟棄式塑膠移液管 (PS 製移液管，2 mL in 1/100 mL TD 20°C) 1 支 (見圖四)、剪刀 1 支、塑膠注射針附針頭 (2.5 mL) 1 支、防水砂紙 (150#粗目) 1 小張、石臘膜 (parafilm, 1.0 cm x 2.0 cm，或用雙面膠取代) 2 小張、保特瓶 1 個、橡皮塞 1 個。



圖四：各種體積刻度的丟棄式塑膠移液管

(圖片來源：<http://goo.gl/0jh6C0>)

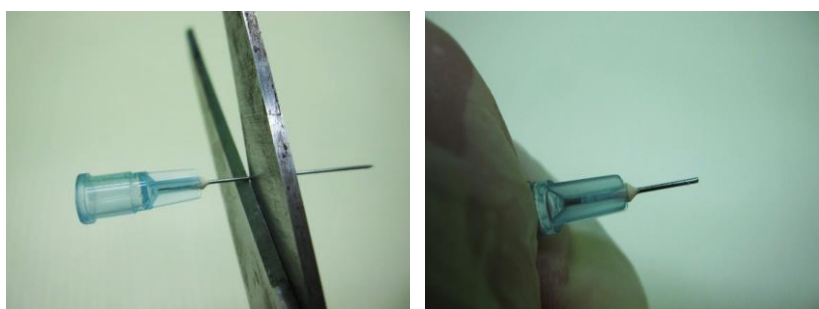
二、製作微量滴定管

1. 取一支 2 mL 丟棄式塑膠移液管，用剪刀剪掉此管後端的棉花部分，如圖五所示。



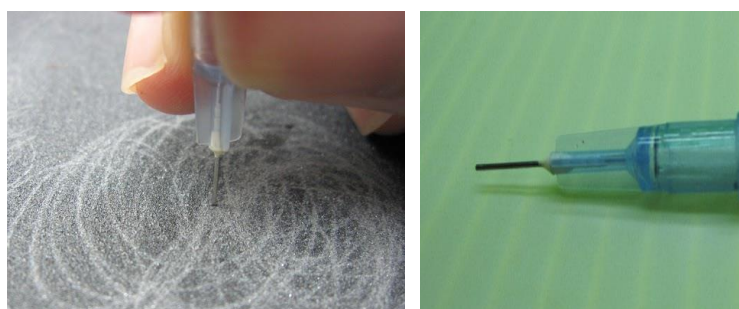
圖五：剪掉移液管的後端（左）；剪掉棉花部分的移液管（右）

2. 取一支塑膠針筒的針頭，使用剪刀剪斷鐵製的針頭，保留鐵製的針頭約 1 公分，如圖六所示。



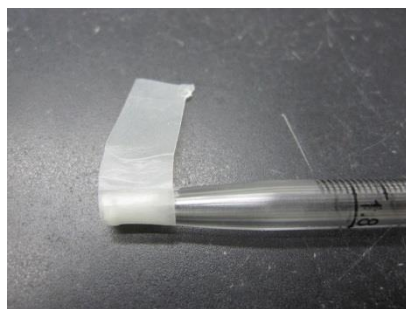
圖六：用剪刀截斷鐵製的針頭

3. 然後，針頭的開口垂直地抵住磨砂紙，以旋轉圓圈的方式磨平針頭的開口，如圖七左所示。磨平的針頭，避免刺傷皮膚，如圖五右所示。



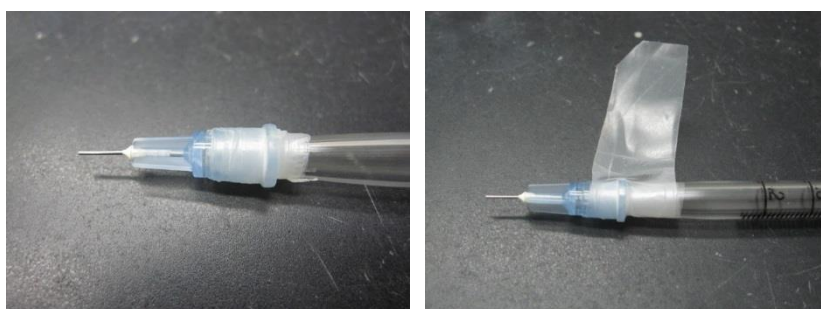
圖七：用磨砂紙磨平針頭的開口（左）；被磨平的針頭（右）

4. 用石臘膜（或雙面膠）纏繞移液管的前端，以增加前端的厚度，使針頭的接頭與移液管的前端能夠緊密接合，如圖八所示。



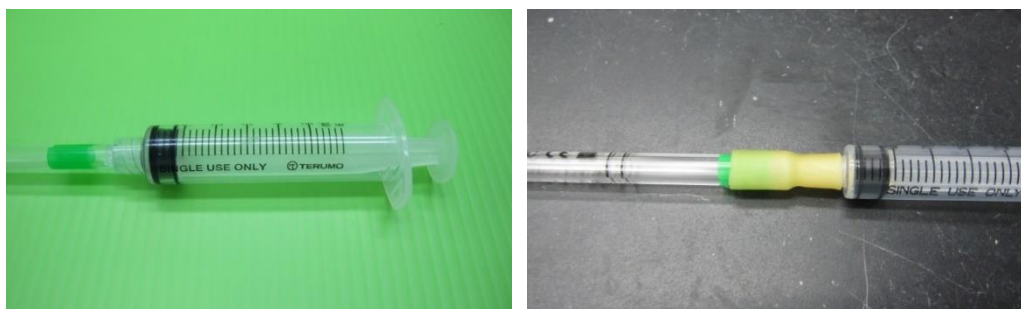
圖八：用石臘膜纏繞移液管前端，以增加前端的厚度

5. 再用針頭緊密地套住移液管的前端，如圖七左所示。然後用石臘膜纏繞接合處，使其緊密連接在一起，如圖九右所示。



圖九：針頭套緊移液管的前端（左）；用石臘膜纏繞在接合處（右）

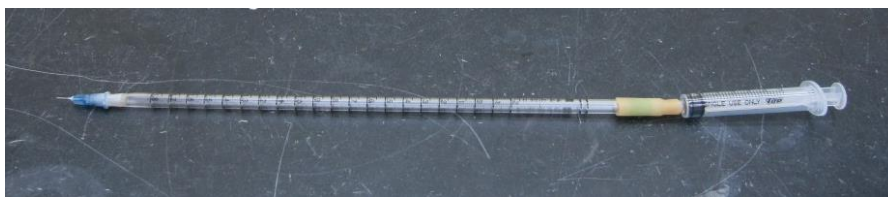
6. 取一支塑膠注射針頭，直接插入移液管後端的開口，使之緊密接合，如圖十左所示。若無法緊密接合，則設法用各種材料（如橡皮管）緊密接合，針筒的前端盡可能接觸到移液管的後端，如圖十右所示。



圖十：針筒直接插入移液管後端的開口（左）；設法用各種材料緊密接合（右）

7. 組裝完成的一支最大容量 2.00 mL 的微量滴定管，如圖十一所示。





圖十一：完成的微量滴定管，針筒直接緊密套住移液管（上）；
針筒與移液管之間用橡皮管緊密接合（下）

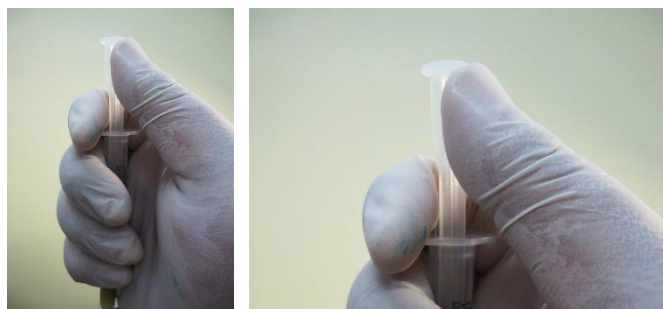
8. 製作微量滴定管的固定架：用剪刀剪去一個保特瓶的下半瓶身形成三個大的孔洞，如圖十二上方三圖所示。插入微量滴定管到一個有孔洞的橡皮塞中，然後插入保特瓶的瓶口，如圖十二左下所示。放置一個白色試飲杯在固定架內，調整微量滴定管的合適高度，如圖十二中下所示。製作完成的微量滴定管固定架，如圖十二右下所示。



圖十二：保特瓶下半瓶身被減成三個大孔洞（上）；微量滴定管插入橡皮塞中（左下）；調整合適位置（中下）；微量滴定管固定架（右下）

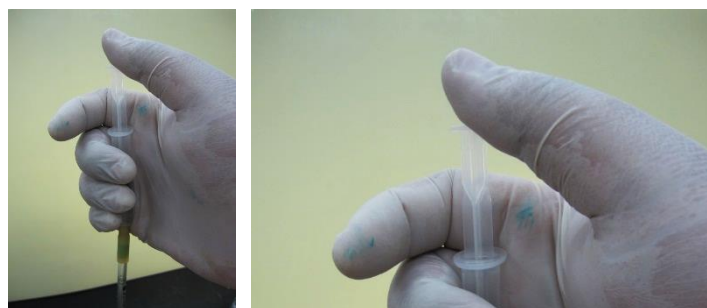
三、操作微量滴定管的方式

1. 吸取溶液：取一支微量滴定管，透過針頭的開口吸取溶液。方便的作法是用一隻手握住注射針的筒管，藉由手指輕輕地使力，往上推針筒的推拉桿來吸取溶液，吸取的動作要緩慢，不宜過急，如圖十三所示。



圖十三：微量滴定管吸取溶液的作法

2. 滴定溶液：方便的作法是用一隻手握住筒管，藉由手指輕輕地使力，往下壓推拉桿。當壓下時，移液管內的溶液會緩慢地滴下來。壓下推拉桿的動作不宜過大，滴定溶液的滴下速率就會控制適宜，如圖十四所示。



圖十四：手指輕輕地使力，往下壓推拉桿

3. 滴定完畢後，先排除在微量滴定管內的溶液，再吸取自來水兩次並排除之，然後用蒸餾水清洗一次。

■ 微量滴定步驟

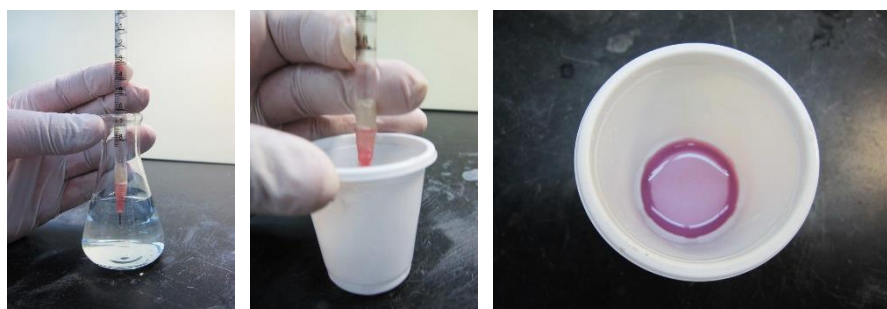
(一) 藥品、器材及配製溶液

1. 微量滴定管 2 支、微量滴定管固定架（而保特瓶做成） 1 個、試飲杯（或小玻璃瓶，約 30~50 mL） 1 個、量瓶（100.00 mL） 1 支、移液管（10.000 mL） 1 支。
2. 配製 0.01 M 鈣離子標準溶液：與一般滴定相同。【100 mL 溶液約可供 20 組使用】
3. 配製 0.01 M EDTA：與一般滴定相同。【200 mL 溶液約可供 20 組使用】
4. 配製 EBT 指示劑：與一般滴定相同。

(二) EDTA 的微量標定

1. 清洗微量滴定管：先吸取並排除自來水兩次，然後用蒸餾水清洗一次。

2. 用一支微量滴定管，吸取 0.1 M EDTA 溶液，固定在微量滴定管固定架，並記錄起始刻度。
【操作過程請見「微量滴定管的製作和操作」一節】
3. 用另一支微量滴定管，取 1.000 mL 的碳酸鈣溶液（已知濃度），如圖十五左所示，裝在一個白色試飲杯（或小玻璃瓶）中，如圖十五中所示。加入 0.5 mL 緩衝溶液，並加入 3 滴的 EBT 指示劑，此時溶液呈現酒紅色，如圖十五右所示。【操作過程請見上述】



圖十六：轉移碳酸鈣溶液到白色試飲杯中（左和中）；加入緩衝溶液和指示劑呈現酒紅色（右）

4. 用 0.1 M EDTA 溶液緩慢地滴定，並搖晃飲紙杯，直到溶液變成純藍色即滴定終點，如圖十六所示。



圖十六：滴定過程的顏色，剛開始滴定（左）；接近終點時（中）；及滴定終點（右）

5. 記錄 EDTA 的最後刻度。
6. 重複滴定步驟三次。
7. 計算 EDTA 溶液的體積莫耳濃度。

(三) 水的總硬度微量測定

1. 清洗微量滴定管：先吸取並排除自來水兩次，然後用蒸餾水清洗一次。
2. 用一支微量滴定管，吸取 0.1 M EDTA 溶液，並記錄起始刻度。【操作過程請見「微量滴定管的製作和操作」一節】
3. 用一支 10.00 mL 的移液管，取得 10.00 mL 的水樣品，加入 2 mL 緩衝溶液後，再加入 3

滴 EBT。溶液呈現紅色，裝在一個很小的玻璃瓶（或試飲紙杯）中。【操作過程請見上述】

- 以 EDTA 溶液緩慢地滴定，並搖晃小玻璃瓶，直到溶液變成純藍色即滴定終點。
- 記錄 EDTA 的最後刻度。
- 重複滴定步驟三次。
- 計算水樣品的總硬度

■ 廢棄物處理和安全注意事項

- 滴定後的溶液倒入廢液桶集中處理。
- 使用過後的微量滴定管必須清洗，並排除水分，以避免金屬針頭的內部生鏽。
- 清洗後的微量滴定管應該妥善保管，可以重複使用。

■ 結果與討論

日期：_____；時間：_____；組別：_____；學號：_____；姓名：_____

一、EDTA 溶液標定

表一：兩種滴定方式標定 EDTA 溶液的數據

滴定方式	微量滴定		
	試驗一	試驗二	試驗三
CaCO ₃ 溶液	---		
濃度 (M_{ca}), M			
使用體積 (M_{ca}), mL			
EDTA溶液	---		
起始刻度 (V_i), mL			
最後刻度 (V_f), mL			
使用體積 (V_b), mL			
標定濃度 (M_b), M			
濃度的平均值 (M), M	---		---
實驗精確度	---		
各次試驗的偏差, M			

平均偏差, M	---		---
相對平均偏差, %	---		---

(在此處寫出實驗討論)

二、測定樣品硬度的濃度

表二：兩種滴定方式測定樣品硬度

滴定方式	微量滴定		
	試驗一	試驗二	試驗三
項目			
樣品水	---		
被滴定體積 (V_a), mL			
使用 EDTA 溶液	---		
標準濃度 (M_b), M			
起始體積 (V_i), mL			
最後體積 (V_f), mL			
體積 (V_b), mL			
樣品的硬度	---		
硬度, ppm			
濃度平均值, ppm	---		---
實驗精確度	---		
各次試驗的偏差, ppm			
平均偏差, ppm	---		---
相對平均偏差, %	---		---

(在此處寫出計算水的縱硬度計算過程，以試驗一為例)

(在此處寫出實驗討論)

實驗設計：黃稜蘊、顧展兆、楊水平，國立彰化師範大學化學系

資料來源：《臺灣化學教育》(<http://chemed.chemistry.org.tw/>)，第十四期。