

## 補充教材四：測定水的硬度

2021.02.01 廖建勳修訂

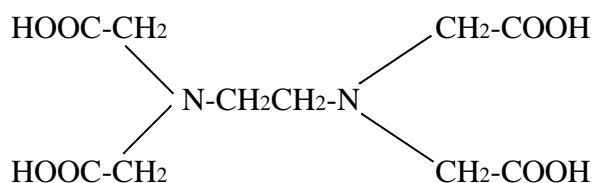
### 一、目的：

利用滴定的方法來得知水的硬度

### 二、原理：

水之硬度是影響水質的因素之一，而水之硬度定義為水中多少鈣或鎂離子的含量。由於分析方法無法區分  $\text{Ca}^{2+}$  及  $\text{Mg}^{2+}$ ，而且硬質大多以碳酸鹽形式沉澱，所以水硬度通常以每一百萬克含有多少碳酸鈣之量(ppm, part per million)來決定，假如含量為 100 ppm 之硬水即是在一百萬克水中含有一百克之碳酸鈣，或是一升水中含有 0.1 克之碳酸鈣。當人們利用肥皂洗衣服或在浴盆中沐浴，此現象會更明顯被看出，鈣離子或鎂離子能和肥皂形成非溶解性之鹽類浮渣而附著在衣服或浴盆上。

水硬度能以 EDTA 來滴定決定之，而 EDTA 試劑呈現弱酸性，當完全被中和時可放出四個質子，其分子結構式為



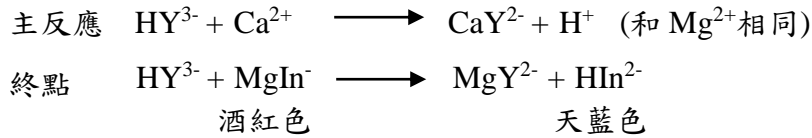
四個酸基和兩個氮原子具有不共用電子對，所以 EDTA 可和陽離子形成六配位之錯化合物且非常穩定，而其莫耳比率為 1：1。在決定金屬離子濃度時，EDTA 能定量地和陽離子形成穩定化合物，當所有陽離子皆反應時，即達滴定終點。

在此實驗中，以標準碳酸鈣溶液來校正 EDTA，再利用已校正之 EDTA 來滴定水和未知溶液。EDTA 和鈣離子皆無色，因此必須利用 Calmagite 來當終點指示劑，因其可和鎂離子產生較穩定鮮紅色之化合物  $\text{MgIn}^-$ 。

在碳酸鈣滴定過程中，加入微量的指示劑，一開始 EDTA 會與鈣、鎂離子作用形成錯鹽，當所有鈣、鎂離子都形成錯鹽之後，EDTA 濃度會增高並將指示劑中的  $\text{Mg}^{2+}$  置換出來，則指示劑變為藍色的酸性形式，此即為滴定終點。為了

使 EDTA(H<sub>4</sub>Y)保持在 HY<sup>3-</sup>之形態，在滴定时，須加入 NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>之緩衝溶液，將 pH 值維持在 10，HY<sup>3-</sup>易和鹼土族產生反應，而不易和水中其它不純物之粒子如 Fe<sup>3+</sup>反應。

滴定過程中之反應式：



由於指示劑中需要微量 Mg<sup>2+</sup>，故 EDTA 溶液中需加入少許鎂離子。

### 三、儀器

100 mL 燒杯	100 mL 量瓶
錶玻璃	滴定管
電磁加熱攪拌器	錐形瓶×3

### 四、藥品

CaCO <sub>3</sub>	6 M HCl 溶液
EDTA	Calmagite
pH = 10 之 NH <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 緩衝溶液	

### 五、步驟：

#### (一)、以標準碳酸鈣溶液校正 EDTA

1. 取 0.04 g 碳酸鈣置 100 mL 燒杯中，加入 25 mL 去離子水且緩慢加入 10 滴 6 M HCl，蓋上錶玻璃，靜置至所有碳酸鹽固體溶解。
2. 用塑膠滴管吸取少量去離子水沖洗燒杯內壁，加熱至即將沸騰即停止加熱。(注意產生之二氧化碳氣體)
3. 在加入 50 mL 去離子水之後，將溶液小心倒入 100 mL 量瓶。

4. 再加入少量多次去離子水至量瓶水平標線。
5. 塞住量瓶搖動至少五分鐘。
6. 以少量 EDTA 清洗滴定管後，加滿 EDTA。
7. 取 5.0 mL 鈣離子溶液，加入 6 mL， $\text{pH} = 10$  之緩衝溶液，2 滴 Calmagite 指示劑，此時呈現紅色。
8. 以 EDTA 滴定步驟 7 之溶液，快達滴定終點時，顏色漸成淡紫色，達滴定終點時，顏色明顯成藍色，記錄所消耗 EDTA 之量。  
註：滴定過量，溶液藍色消失顏色成淡紫色。
9. 重複步驟 7，8 兩次以確定 EDTA 所消耗之量誤差在 3% 以內。

(二)、利用已校正之 EDTA 來滴定一般自來水

1. 取 5.0 mL 自來水，加入 6 mL， $\text{pH} = 10$  之緩衝溶液，2 滴 Calmagite 指示劑，此時呈現紅色。
2. 以 EDTA 滴定步驟 1 之溶液，記錄所消耗 EDTA 之量。

系級\_\_\_\_\_ 姓名\_\_\_\_\_ 學號\_\_\_\_\_ 日期\_\_\_\_\_

## 測定水的硬度

### 一、結果報告

#### I、

1. 燒杯重 \_\_\_\_\_
2. 燒杯加碳酸鈣重 \_\_\_\_\_
3. 碳酸鈣重 \_\_\_\_\_
4. 碳酸鈣莫耳數 \_\_\_\_\_
5. 含鈣離子溶液體積 \_\_\_\_\_
6. 鈣離子濃度 \_\_\_\_\_
7. 每次滴定所含鈣離子莫耳數 \_\_\_\_\_

#### II、標定 EDTA 溶液

- |                       | 1     | 2     | 3     |
|-----------------------|-------|-------|-------|
| 1. 滴定管初讀數             | _____ | _____ | _____ |
| 2. 滴定管終讀數             | _____ | _____ | _____ |
| 3. EDTA 體積            | _____ | _____ | _____ |
| 4. 滴定鈣離子所須 EDTA 的平均體積 |       | _____ |       |
| 5. EDTA 濃度            |       | _____ |       |

#### III、硬水的決定

- |                          |       |       |       |
|--------------------------|-------|-------|-------|
| 1. 水的體積                  | _____ | _____ | _____ |
| 2. 滴定管初讀數                | _____ | _____ | _____ |
| 3. 滴定管終讀數                | _____ | _____ | _____ |
| 4. EDTA 體積               | _____ | _____ | _____ |
| 5. 滴定 1 L 水所須 EDTA 的平均體積 |       | _____ |       |
| 6. 一升水中含 EDTA 的莫耳數       |       | _____ |       |
| = 一升水中含碳酸鈣的莫耳數           |       |       |       |

7. 一升水中含碳酸鈣的克數 \_\_\_\_\_
8. 水的硬度(1 ppm = 1 mg/L) \_\_\_\_\_ ppm CaCO<sub>3</sub>

## 二、問題與討論

1. 溶解 0.5566 g 的碳酸鎂於 6 M HCl，加水稀釋至 500 mL。
  - a. 樣品中含碳酸鎂多少莫耳?
  - b. 鎂離子濃度?
  - c. 鎂離子莫耳數?
  
2. 取問題 1 的溶液 45 mL，以 EDTA 滴定之，用了 55.6 mL 達滴定終點。
  - a. 滴定中共用了多少莫耳的 EDTA?
  - b. EDTA 的濃度?
  
3. 取 250 mL 的硬水以問題 2 的 EDTA 滴定之，用了 32.1 mL 達滴定終點。
  - a. 滴定中共用了多少莫耳的 EDTA?
  - b. 此水中含有多少莫耳的鎂離子?
  - c. 若鎂離子由碳酸鎂而來，則一升硬水中含有多少莫耳的碳酸鎂?
  - d. 若 1 ppm 碳酸鎂 = 1 mg/L，則水的硬度為多少 ppm 的碳酸鎂?
  
4. 請問世界衛生組織(WHO)所公布的硬水與軟水的基準為何？實驗中所測得的自來水是哪一種類？