

Chapter

16

容量分析法器具認識 與校正

本章綱要

1. 容量分析器具之認識 (容量瓶、吸量管、滴定管)
2. 容量分析器具之校正

學習目標

1. 能正確操作容量分析器具。
2. 了解容量分析器具之校正原理。

定性實驗雖然能分辨出試樣中含有何種成分，但只有定量實驗才能檢驗出各成分的含量。定量分析又分為重量分析與容量分析，重量分析已於上冊中介紹過，本章介紹容量分析法所使用的相關實驗器具與實驗程序。

16-1 容量分析器具之認識

欲得準確的定量分析實驗結果，實驗器材輔助十分重要，最重要的實驗器具依其功能分為兩類，一為能準確稱重，二為能準確量測液量。

1. 準確稱重的器具：常使用可讀至 0.1 mg 的精密天平。為了能準確地稱量質量，通常會用一些可幫助準確稱量的器具，例如：稱量瓶、坩堝、無灰濾紙、乾燥器……等，已於上冊中介紹過。
2. 準確量測液量的器具：有容量瓶、吸量管、滴定管。常見的燒杯、錐形瓶雖然有很簡單的容積刻度線，但因液面寬廣且刻度不準確只作為盛裝溶液之用，另外，實驗室中常用量筒量取液體體積，但誤差可能多達 10%，因此不是準確的量器。

補充 實驗室中，經常會使用到一些玻璃度量器材以定量液體體積。這些度量器材依照製造時校正體積的方式，可略分為兩類，一類為加體積到標線時，內含液體體積為容器上標註體積，常標示 In 或 TC (To Contain)，例如：量筒、容量瓶。另一類玻璃儀器，其轉移放出的體積為標線刻度所指示的體積，常標識 Ex 或 TD (To Deliver)，例如：滴定管、吸量管。這些度量用玻璃器材不可於高溫烘烤（易導致玻璃材質受熱膨脹，體積改變），也不應將溶液長期存放於瓶內、把這些測量體積的玻璃器材當儲存容器用。使用後立即用清水沖洗乾淨，再用蒸餾水淋洗後，晾置滴乾。

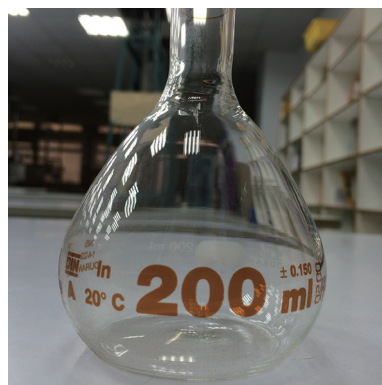
容量分析實驗器具之操作，詳細說明如下：

一、容量瓶

容量瓶 (volumetric flask) 是細頸梨形的平底玻璃瓶，瓶口附有磨砂玻璃塞 (ground glass stopper) 或塑膠塞，是能準確量測液體體積的量器，主要用途為配製溶液。容量瓶細頸上有一標線，標線至瓶口（瓶塞）間仍有一段空間，可容許瓶內的溶液振搖成均勻溶液，加入液體恰至該標線時，液體體積即為瓶身上所標示的體積。常用容量瓶有 10 mL、25 mL、50 mL、100 mL、200 mL、250 mL、500 mL、1000 mL、2000 mL 等規格（圖 16-1），以一支容積為 200 mL 之 A 級容量瓶為例，在 20°C 加液體到標線時，內含液體體積為 200 mL，誤差為 ± 0.15 mL（圖 16-2）。



▲ 圖 16-1 50、100、200、250、500、1000 mL 容量瓶



▲ 圖 16-2 200 mL 容量瓶瓶身標示

實驗操作過程中容量瓶的操作方式如下：

1. 清洗容量瓶與試漏

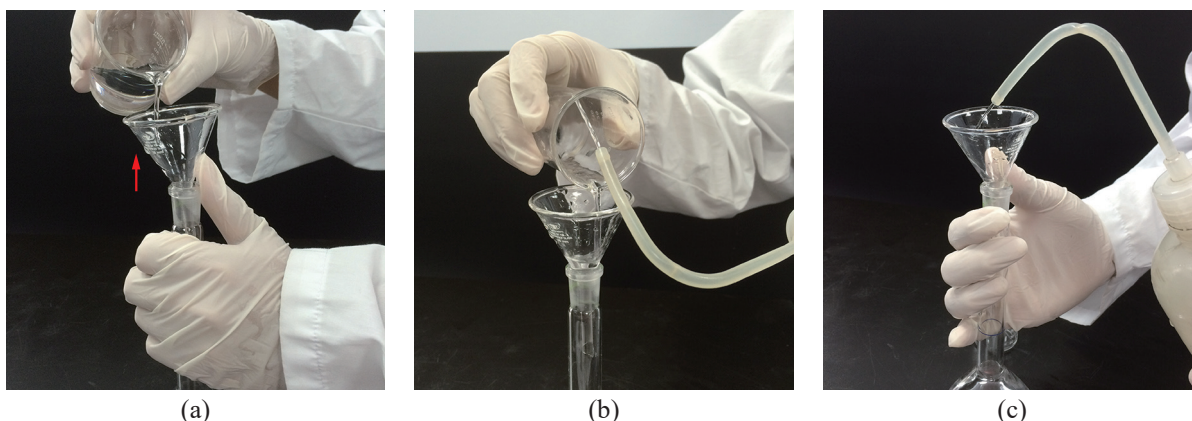
容量瓶在使用前瓶身及瓶蓋應以清潔劑與自來水清洗乾淨，再以蒸餾水淋洗數次。剛洗好的容量瓶，壁上應形成一層水膜，沒有水滴附著。如以容量瓶配製水溶液試劑，清洗完後無須乾燥即可使用。

清洗容量瓶時順便檢查瓶口是否漏水：加自來水至標線附近，蓋好瓶蓋後，一手托住瓶塞，另一手托住瓶底，將瓶倒立，如不漏水，即可使用。

2. 配製標準溶液

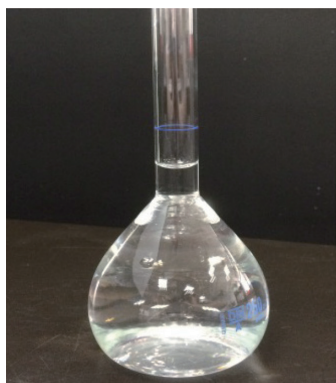
依以下步驟配製標準溶液：

- (1) 精稱一定質量的固體藥品或一定體積的液體藥品，放入燒杯中，加入少量蒸餾水 (或其他適當溶劑) 徹底溶解。
- (2) 再將燒杯中溶液經由漏斗倒入容量瓶中，填裝時稍微提高漏斗讓管內的空氣能夠排出，使溶液能夠順利進入容量瓶 (圖 16-3(a))。溶液全部倒出後，為了避免燒杯、漏斗中殘留少許溶液，還須用少量的蒸餾水 (或其他適當溶劑) 淋洗燒杯與漏斗三次以上 (圖 16-3(b)、圖 16-3(c))，淋洗後的溶液需加入容量瓶中，確保溶液完全轉移。



▲ 圖 16-3 將燒杯中溶液經由漏斗倒入容量瓶中，淋洗燒杯與漏斗三次以上

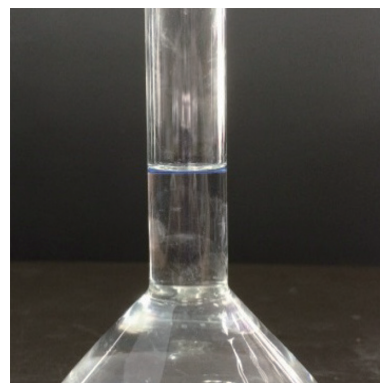
- (3) 溶液完全轉移後，加指定溶劑至容量瓶約一半容積，拿起容量瓶，按同一方向搖動，使溶液初步混勻，此時切勿倒轉容量瓶，繼續添加溶劑直到溶液高度在細頸處快到標線處時 (水位離標線約 2 公分處，如圖 16-4)，改用滴管添加 (圖 16-5)，逐滴加溶劑至標線，再將容量瓶放在桌面上平視，溶液凹面處須與標線疊合 (圖 16-6)。



▲ 圖 16-4 水位離標線處約 2 公分

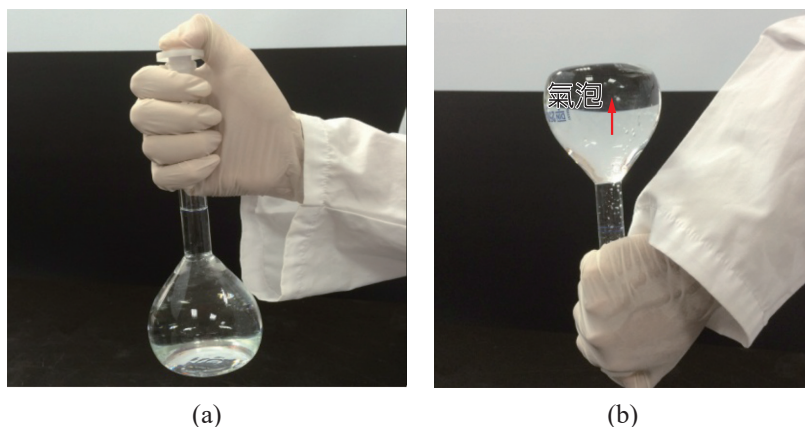


▲ 圖 16-5 快到標線處時改用滴管添加



▲ 圖 16-6 溶液凹面處須與標線疊合

- (4) 塞好瓶塞 (不可直接用手堵住管口)，一手托住瓶塞另一手托住瓶底，把容量瓶倒轉使氣泡上升到頂，重複上下倒置數次，使溶液混合均勻 (圖 16-7(a)、16-7(b))。



▲圖 16-7 塞好瓶塞將容量瓶上下倒置混合數次

二、吸量管與安全吸球

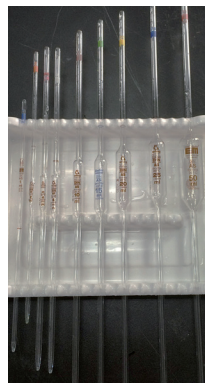
吸量管 (pipet) 是一項用來轉移特定體積液體到另一個容器之器材。實驗室中常用的吸量管可分為移液吸管 (transfer pipet, 又稱球型吸量管) 與刻度吸量管 (measuring pipet) 兩種 (圖 16-8)。

1. 移液吸管

移液吸管有多種規格 (圖 16-9)，與容量瓶相似處為移液吸管在玻璃管頸部也只有一個標線，玻璃管中間有一膨大球形，所以又稱球型吸量管。以一支 AS 級 10 mL 移液吸管為例，在 20°C 時，管內所吸取的溶液自標線處自然流放後靜待 15 秒，流出的溶液體積即為球體上所標示的體積 10 mL，它的體積誤差為 ± 0.02 mL。



▲圖 16-8 移液吸管與刻度吸量管



▲圖 16-9 1、2、4、5、10、15、20、25、50 mL 移液吸管



▲圖 16-10 1、2、5、10、50 mL 刻度吸量管

2. 刻度吸量管

刻度吸量管 (圖 16-10) 有多種規格，與移液吸管不同的是，刻度吸量管有較細微的體積刻度，使用時可以變換所量取液體的體積，使用前先讀初讀數，流出液體後再讀末讀數，末讀數與初讀數的體積差即為流出液量。例如 10 mL 的刻度吸量管可以一次取 10 mL 量的溶液或只量取 1.0、2.0、2.5、5.5、9 mL 等體積，雖然方便但準確度較移液吸管略差。

3. 安全吸球

安全吸球 (圖 16-11) 為一具有三個開口的橡皮球，三個橡皮管開口處都各有一個小球分別標示 A、S、E，內部有一個特製金屬球珠，擠壓球珠時，小球與橡皮管間會形成一空隙使空氣得以進入，因此可作為控制閥，搭配吸量管控制溶液的吸放：A 表示 Air，按壓 A 閥同時擠壓球體可將吸球內的空氣排出 (圖 16-12)。S 表示 Suction (或 Siphon)，擠壓此端，可將液體吸入吸量管。E 代表 Ejection (或 Empty)，擠壓此端，可將管中液體排放。



▲ 圖 16-11 安全吸球



▲ 圖 16-12 按壓 A 閥排氣

4. 操作方式

使用吸量管時應搭配安全吸球，一方面為安全考量，另一方面較能掌控正確的流出液量，操作方式如下：

(1) 清洗吸量管

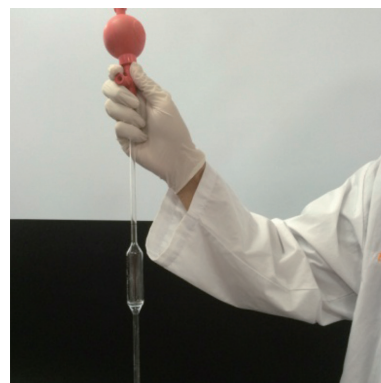
吸量管在使用前應以清潔劑與自來水清洗乾淨。利用吸球將清潔劑吸入管中超過標線 2 ~ 3 cm 處，再將清潔劑流出，再用自來水沖洗、蒸餾水淋洗數次。剛洗淨的吸量管壁上應形成一層水膜，沒有水滴附著。

(2) 潤洗吸量管

由於剛洗淨的吸量管是潮濕的，所以不能直接從藥品儲存液中吸取液體，以免儲存溶液被污染。正確作法是用面紙將吸量管下端水分擦乾，或先自儲存瓶倒出適量溶液於一個洗淨、乾燥的燒杯中再吸取。為了避免管內水分稀釋溶液的濃度，因此正式取量時，需要用欲量取的溶液潤洗三次以上。

潤洗時量管搭配安全吸球吸取少量溶液，步驟如下：

- ① 以拇指與食指按壓住安全吸球 A 閥排氣，以手掌心及其餘手指擠壓吸球，使吸球中的氣體經排氣閥排出 (A 閥開口朝遠離自己的方向，以免球內殘留的溶液噴濺到眼睛)，鬆開 A 閥，吸球成減壓壓扁的狀態。
- ② 壓扁的安全吸球 S 管裝在吸量管的上端，深入約 1.5 cm，一定要握住吸量管最上端，且力道適中，緩慢套入、套牢即可，不必裝入太深，避免球珠掉落，造成吸球損壞。
- ③ 將吸量管的尖端垂直放入溶液液面下方約 1 ~ 2 cm 深處，壓住 S 閥吸液，此時溶液因量管內壓力較低而被吸入 (圖 16-13)。



▲ 圖 16-13 壓住 S 閥吸液

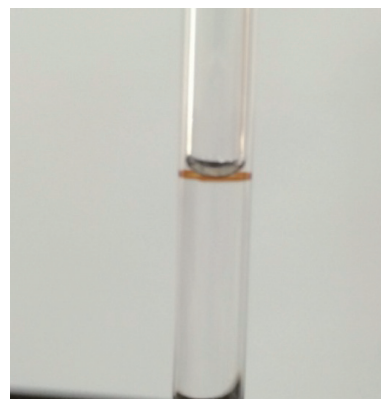
- ④ 先吸入少許溶液後停止按壓 S 閥，將吸量管轉成水平，因管內溶液不多，轉成水平時，液體不至於流入球內。大拇指輕推拔去安全吸球，並水平旋轉量管如圖 16-14 (拔去安全吸球可避免此操作使液體流入安全吸球中)，確認吸量管內壁各處均能沾到溶液，再將溶液排出至廢液杯中。



▲ 圖 16-14 水平旋轉吸量管

(3) 量取試樣溶液

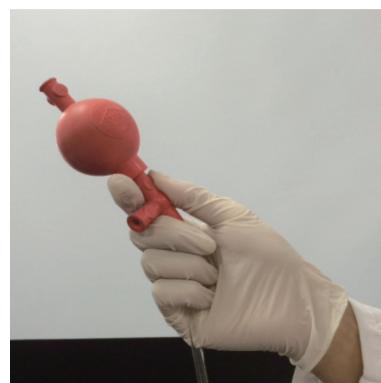
潤洗完畢後將量管的尖端垂直放入溶液約 1 ~ 2 cm 深處 (若放入太淺會吸到空氣，放入太深會使管壁外沾黏太多溶液)，壓住 S 閥吸液，若是吸超過量，可輕壓側邊的 E 閥放出溶液，眼睛平視使彎月形液面降至刻度線 (圖 16-15)。



▲ 圖 16-15 彎月形液面對準刻度線

(4) 轉移溶液

用面紙將吸量管管壁外多餘的液體擦乾，將吸量管的尖端碰觸容器壁，同時保持吸量管垂直，容器瓶身傾斜約 30°，以大拇指輕推安全吸球 (圖 16-16)，讓溶液自然流放，等液體不再流出，靜候約 15 秒，再把吸量管拿開。殘留在吸量管尖端的液體不要吹出，這殘餘量在儀器製作與校正時已經計入。



▲ 圖 16-16 以大拇指輕推安全吸球

(5) 使用後處理

實驗完畢，應儘快用水或清潔劑將吸量管沖洗乾淨，以免放久以後藥品沾黏在管內難以清除。

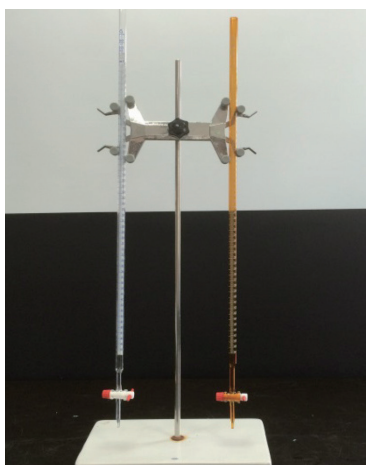
注意事項

1. 安全吸球不易清洗，因此不可太快地吸取液體，若溶液流入安全吸球中，易造成汙染使吸球受損。
2. 安全吸球使用後須按 A 排氣閥使吸球恢復原狀，否則在長期擠壓下，安全吸球的橡皮容易老化失去彈性。

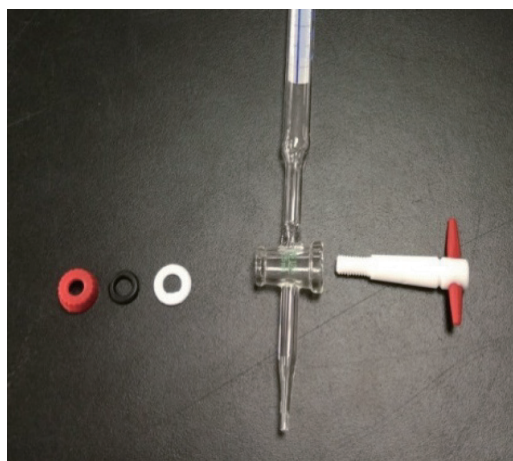
三、滴定管

進行滴定操作時，溶液的添加和液量必須能夠隨意控制，滴定管 (buret) 可以在定量分析時流放出精確的液體體積。滴定管有各種不同體積的規格，實驗室常用的有 25 mL 及 50 mL 滴定管，必須依滴定液的使用量選用適合者。以圖 16-17 這兩支規格為 50 mL 的滴定管為例，最上端刻度為 0，到最下端的刻度為 50，兩者之間恰可以裝 50 mL 的滴定液，0 ~ 50 之間有等分的體積刻度線，每一大刻度是 1 mL，每一小刻度是 0.1 mL，在讀取體積時，可讀到小數點後一位，再加一位估計值，因此體積需讀取到小數點後第二位。

早期滴定管大致分為兩類，一是玻璃活栓型 (適用於酸溶液)，玻璃活栓型藉著在活栓套管內壁塗抹凡士林作為潤滑劑，使磨砂玻璃口可以緊密接合不滴漏；另一為橡皮接頭 (適用於鹼溶液)。現今大多採用可抗酸鹼的鐵氟龍 (Teflon) 活栓滴定管 (圖 16-18)，可藉著螺絲帽調控活栓的鬆緊度，無需塗抹凡士林且摩擦係數小。



▲ 圖 16-17 50 mL 鐵氟龍活栓型滴定管



▲ 圖 16-18 鐵氟龍活栓型滴定管活栓處拆解圖

1. 滴定前的注意事項

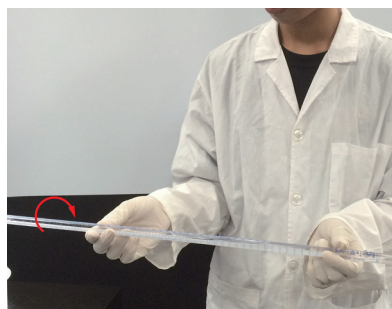
- (1) 洗滌：滴定管在使用前必須先以自來水清洗乾淨 (必要時可使用滴定管專用毛刷以及清潔劑刷洗內壁)，滴定管因為管徑長，在清洗時要十分小心。最後用蒸餾水淋洗 3 ~ 4 次，剛洗淨的滴定管器壁會形成一層水膜。

- (2) 潤洗：若以蒸餾水洗滌完立即裝入滴定液開始滴定，附著在管壁上殘留的水珠會稀釋滴定液，所以在洗滌滴定管後，必須經過潤洗的步驟。潤洗時先關閉滴定管活栓，使用漏斗填裝約 5 mL 試劑，填裝時眼睛要高於漏斗，左手拇指稍微提高漏斗讓管內的空氣能夠排出 (圖 16-19)，右手將滴定液倒入漏斗中，之後平持滴定管前後轉動 (圖 16-20)，左右搖動 (圖 16-21)，過程中小心勿使滴定試劑從管口漏出，潤洗完畢倒出滴定液至廢液杯 (註 1)。

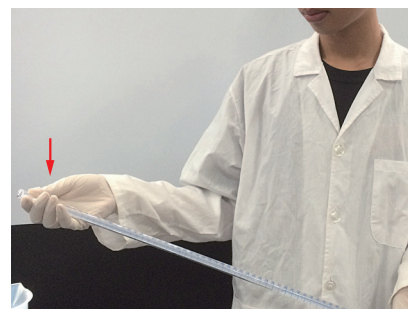
註 1：切勿用手壓住管口潤洗，手上有油脂且手易受酸和鹼的腐蝕。



▲圖 16-19 裝填溶液入滴定管

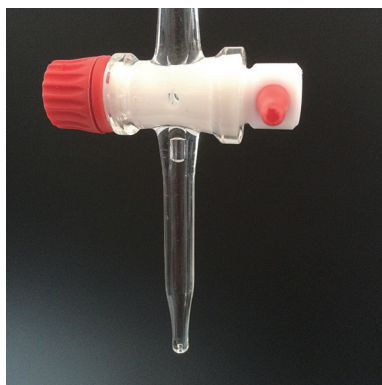


▲圖 16-20 潤洗滴定管時平持滴定管前後轉動



▲圖 16-21 左右搖動

- (3) 填裝：加入滴定試劑到超過滴定管 0 刻度線的位置，再利用活栓將滴定液放出，直至液面達到 0.00 (或 0.00 附近的刻度)。填裝滴定液時，必須檢查管壁是否有氣泡，以避免造成體積的誤差，尤其是滴定管尖端與活栓接合處，若有氣泡附著 (圖 16-22、圖 16-23)，可將滴管傾斜 45° 後，再全開旋鈕使氣泡衝出。之後打開活栓流放一段溶液，檢查活栓處是否有溶液滴漏現象。若有滴漏，可將活栓螺絲帽旋緊直到溶液不再滴漏，但也不可旋的太緊，以免滴定操作時活栓無法靈活轉動。



▲圖 16-22 靠近活栓處有一小顆氣泡



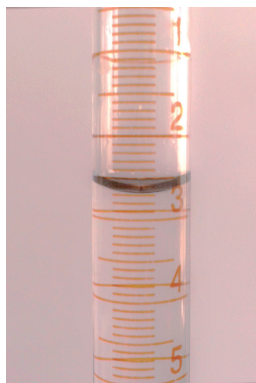
▲圖 16-23 從活栓處延伸至滴定管底部有很一大段空氣柱

- (4) 讀取初始體積

將滴定管從滴定管架上取下，同一手的拇指和食指捏住管上無刻度處，使滴定管保持垂直，眼睛平視溶液，讀取彎月形液面最底端所在的刻度到小數點以下兩位，記錄此數值作為初體積 (圖 16-24)。白底藍線的滴定管，要讀取兩藍線尖端交接處的刻度 (圖 16-25)；深色溶液通常會裝在褐色滴定管中，讀取液面最上端的刻度 (圖 16-26)。

註 2：為了後續記錄方便，除去氣泡檢查滴漏後可再填裝溶液，使滴定管中液面回到 0.00 或 0.00 附近的刻度

註 3：注入溶液或放出滴定液後，需等待 1 ~ 2 分鐘，使附著在內壁上的溶液流下來再讀取體積。



▲ 圖 16-24 彎月形液面最底端刻度為 2.69 mL



▲ 圖 16-25 藍線兩段交接處的刻度 1.20 mL

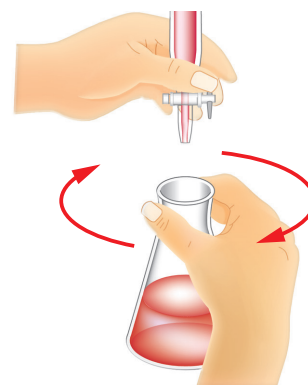


▲ 圖 16-26 讀取液面最上端的刻度 1.50 mL

2. 滴定中的注意事項

- (1) 基本動作：如圖 16-27 所示，左手姆指在前、食指中指在後，向內微壓，並轉動活栓控制流速。右手拿持錐形瓶，讓滴定管之流放尖端維持在錐形瓶的瓶口內，滴定时滴定試劑才不致滴漏到瓶外造成誤差。以穩定速度採取圓周運動方式持續搖動錐形瓶，使滴定試劑與待分析溶液充分混合均勻。

註 4：滴定时，若用燒杯則需用玻璃棒攪拌燒杯內溶液，但若使用錐形瓶，僅需要旋轉搖動瓶內溶液，兩者相比，顯然以使用錐形瓶效果更佳。上述滴定手法適用於慣用右手者，慣用左手者相反，用左手搖動錐形瓶。



▲ 圖 16-27 滴定的基本動作

- (2) 終點判斷：開始滴定，滴定液滴入溶液時，會觀察到溶液瞬間變色但很快就褪色的現象，所以開始滴定时可以調快滴定液流速以節省時間；接近滴定終點時，褪色的時間拉長，此時滴定液須改為逐滴慢慢加入，直到溶液變色且持續 30 秒不褪色時，達到滴定終點，停止滴定。

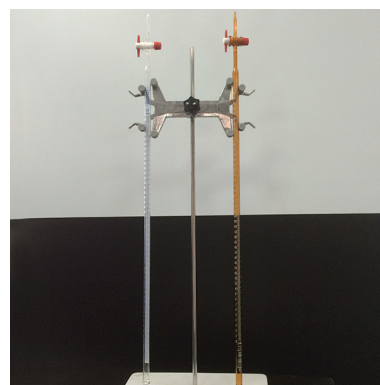
註 5：容量分析滴定的終點，常有明顯的顏色瞬間變化，為了使顏色變化更易判識，可在錐形瓶底墊一張白紙，或如圖 16-17 用白磁磚基座的鐵架來安裝滴定管，以白色為背景，更能確實掌握顏色瞬間的變化。

- (3) 讀取終點體積：靜待 30 秒，讓附在管壁上的滴定液流下，若在滴定管尖端有未滴落的液珠，可輕敲滴定管使液珠滴落於錐形瓶中，再讀取體積。眼睛平視溶液液面，讀取並記錄終點體積到小數點下第二位。滴定終點體積扣除起始體積就是滴入錐形瓶中滴定液之實際體積 (mL)。

註 6：若初體積是 0.00，則末體積即滴定體積。讀取末體積的操作者要與讀取初體積是同一人。

- (4) 滴定後的注意事項

滴定完或實驗結束後，先將未用完的滴定液流放於指定容器中，用清水洗淨滴定管，再用去離子水淋洗，最後則將滴定管管口朝下夾於滴定管夾中，打開活栓自然晾乾，如圖 16-28。



▲ 圖 16-28 將滴定管倒置打開活栓晾乾

16-2 容量分析器具之校正



容量分析器具刻度可能不是刻劃的完全正確，為確保定容器皿體積的正確性，應針對器皿訂定校正程序及校正週期（表 16-1），一般容量分析器具出廠時於 20℃ 下校正，故實驗時可把室溫下真實體積換算成 20℃ 真實體積後與 20℃ 理論體積比較，誤差必須小於該器皿的容許誤差（見表 16-4～表 16-6），建議儘量使用 A 級（或相當等級）器皿（註 7）。器皿上通常標示著校正時的溫度、容積及使用方式，使用方式又有 In（或 TC, To Contain）及 Ex（TD, To Deliver）兩種類型。圖 16-2 的容量瓶瓶身上的資訊告訴使用者加液體到標線時，在 20℃ 時，此 A 級容量瓶內含液體體積為 200 mL，200 mL 容許誤差為 ±0.15 mL。

註 7：容量分析器具依標示體積的精確度分為 A 級（AS 級）與 B 級兩種等級，A 級精確度最好，但 A 級材質設計應用於更快地流出，例如滴定管和移液吸管；B 級的精確度最差，容許誤差為 A 級的兩倍。

▼ 表 16-1 定容器皿校正時機及校正比例

校正時機	校正比例
(1) 新購入之定容器皿 (A 級) 新購入之定容器皿 (B 級)	抽校 (比例自行訂定) 全數校正
(2) 定容器皿可能產生體積變化之情況	預期產生變化之器皿全數校正
(3) 每年定期校正 (A 級) 每年定期校正 (B 級)	由檢驗室自行訂定，至少 10% (若有不符合規定，則全數校正) 全數校正
(4) 滴定管每年定期校正	全數校正

註 8：新購入之定容器皿附有校正證明者，得免抽校。

一般的校正方法為利用容器內所盛裝液體的質量（通常用蒸餾水當校正的物質）經過密度換算為體積，以校正容器之體積。以純水為例，在 1 atm、4℃ 時，純水密度為 1.0000 g/mL，此時容器盛裝的水重等於水的體積，秤量水重即為容器的體積。但是一般的實驗不是在 4℃ 下進行，溫度改變時，不僅水密度會改變，連容器材料也會隨著溫度變化而膨脹或收縮，空氣對水和砝碼的浮力亦隨溫度改變。考慮這些體積變異因素，校正時，秤量水重後，利用該溫度時水的密度（表 16-2）、空氣密度（表 16-3）、空氣浮力與玻璃膨脹係數換算出 20℃ 時的真實體積，檢驗 20℃ 真實體積與瓶身標示體積之差距是否小於容許誤差，若小於容許誤差表示符合規格。算式如下：

$$V_{20} = (W_{\text{瓶+水}} - W_{\text{瓶}}) \left(\frac{1}{D_{\text{水}} - D_{\text{空氣}}} \right) \left(1 - \frac{D_{\text{空氣}}}{7.78} \right) [1 - 0.000010(T - 20)] \quad (\text{式 16-1})$$

V_{20} ：20℃ 時容器的真實體積 (mL)

$W_{\text{瓶+水}}$ ：純水加瓶重 (g)

$W_{\text{瓶}}$ ：瓶重 (g)

$D_{\text{水}}$ ：純水密度 (g/cm³)

$D_{\text{空氣}}$ ：空氣密度 (g/cm³)

T ：攝氏溫度 (°C)

$1 - 0.000010(T - 20)$ ：玻璃膨脹係數校正

▼ 表 16-2 不含空氣之水的密度

溫度 (°C)	密度 (g/cm ³)	溫度 (°C)	密度 (g/cm ³)
15	0.999098	26	0.996782
16	0.998941	27	0.996511
17	0.998773	28	0.996232
18	0.998593	29	0.995943
19	0.998403	30	0.995645
20	0.998202	31	0.995339
21	0.997990	32	0.995024
22	0.997768	33	0.994701
23	0.997536	34	0.994369
24	0.997294	35	0.994030
25	0.997043		

資料來源：ASTM E542 TableX1.1 Density of Air-free Water

▼ 表 16-3 空氣在 50% 相對濕度下的密度 (g/cm³)

壓力 mmHg	溫度 (°C)					
	18	20	22	24	26	28
580	0.00092	0.00092	0.00091	0.00091	0.00090	0.00090
600	0.00095	0.00095	0.00094	0.00093	0.00093	0.00092
620	0.00099	0.00098	0.00097	0.00096	0.00096	0.00095
640	0.00102	0.00101	0.00100	0.00100	0.00099	0.00098
660	0.00105	0.00104	0.00103	0.00103	0.00102	0.00101
680	0.00108	0.00107	0.00107	0.00106	0.00105	0.00104
700	0.00111	0.00110	0.00110	0.00109	0.00108	0.00107
720	0.00114	0.00114	0.00113	0.00112	0.00112	0.00110
740	0.00118	0.00117	0.00116	0.00115	0.00114	0.00113
760	0.00121	0.00120	0.00119	0.00118	0.00117	0.00117
780	0.00124	0.00123	0.00122	0.00121	0.00121	0.00120
800	0.00127	0.00126	0.00125	0.00124	0.00124	0.00123

資料來源：ASTM E542 TableX1.2 Density of Air

一、移液吸管校正步驟

1. 將蒸餾水置於適當容量之燒杯或其他容器中，連同欲校正的移液吸管，置於天平室中，使之與室溫平衡。
2. 在校正記錄表中記錄移液吸管之標示體積 ($V_{\text{標示}}$)。
3. 取一乾淨的移液吸管，以蒸餾水潤洗。
4. 測量已與室溫平衡的水溫 (T)。
5. 測量大氣壓力 (P)。
6. 由表 16-2、表 16-3 分別查得水的密度 ($D_{\text{水}}$)、空氣的密度 ($D_{\text{空氣}}$)，若無法直接於表上查得，則以內插法計算之，記錄於校正記錄表中。
7. 以精密天平精秤一個連蓋的空稱量瓶，記錄質量 ($W_{\text{瓶}}$)。
8. 將移液吸管再次吸水至稍高於標線，以長纖維紙巾從上往下擦去附著於移液吸管外的水。將移液吸管尖端觸及燒杯內壁，控制水流使液面到達標線。
9. 垂直持握移液吸管，並使移液吸管尖端觸及步驟 7 中已秤重的稱量瓶內壁，使水流入稱量瓶內。
10. 將稱量瓶加蓋後秤重，記錄重量 ($W_{\text{瓶+水}}$)。
11. 將 $W_{\text{瓶}}$ 、 $W_{\text{瓶+水}}$ 、 $D_{\text{水}}$ 、 $D_{\text{空氣}}$ 、 T 代入公式 (式 16-1) 求得移液吸管在 20°C 時的實際體積 (V_{20})。
12. 重複步驟 7 ~ 11 兩次，計算出三次重複測定所得移液吸管在 20°C 時體積的平均值。
13. 計算移液吸管體積誤差，誤差值為實驗平均值與標示值的差之絕對值 (式 16-2)，查表 16-4 得該移液吸管之容許誤差，若體積誤差小於容許誤差，則視為符合規格。

$$\text{誤差} = |V_{20}(\text{平均}) - V_{\text{標示}}| \quad (\text{式 16-2})$$

▼ 表 16-4 玻璃移液吸管的容許誤差 (ISO 648)

標示體積 (mL) (小於或等於)	容許誤差 (mL)
0.5	± 0.005
1	± 0.008
2	± 0.01
5	± 0.015
10	± 0.02
20	± 0.03
25	± 0.03
50	± 0.05
100	± 0.08
200	± 0.1

資料來源：ISO 648 Table 1 Limits of errors one-mark pipettes

14. 將結果記錄於移液吸管校正記錄表中。

V _{標示} = _____ mL		容許誤差 = _____ mL					
	T(°C)	P(mmHg)	W _瓶 (g)	W _{瓶+水} (g)	D _水 (g/cm ³)	D _{空氣} (g/cm ³)	V ₂₀ (mL)
第一次							
第二次							
第三次							
V ₂₀ 平均值 (mL)							
誤差值 = _____ mL							
是否符合規格? _____							

二、容量瓶校正步驟

1. 將蒸餾水置於適當容量之燒杯或其他容器中，連同欲校正的容量瓶，在天平室中置放足夠時間，使之與室溫平衡。
2. 取一支乾淨、乾燥之容量瓶，在校正記錄表中記錄瓶身標示體積。
3. 測量蒸餾水水溫 (T)。
4. 測量大氣壓力 (P)。
5. 以精密天平精秤加蓋之容量瓶，記錄重量 (W_瓶)。
6. 由天平中取出容量瓶，利用漏斗注水入容量瓶至低於標線兩公分，靜置兩分鐘讓水流下再以滴管注水恰至標線。
7. 立即加蓋，精確秤重，記錄重量 (W_{瓶+水})。
8. 由表 16-2、表 16-3 分別查得水的密度 (D_水)、空氣的密度 (D_{空氣})，若無法直接於表上查得，以內插法計算之，記錄於校正記錄表中。
9. 將 W_瓶、W_{瓶+水}、D_水、D_{空氣}、T 代入公式求得容量瓶在 20°C 時的實際體積 (V₂₀)。
10. 重複步驟 5 ~ 9 兩次，計算出 3 次重複測定所得容量瓶在 20°C 時體積的平均值。
11. 計算容量瓶體積誤差，誤差值為實驗平均值與標示值的差之絕對值 (式 16-3)，查表 16-5 得該容量瓶之容許誤差，若體積誤差小於容許誤差，則視為符合規格。

$$\text{誤差} = |V_{20}(\text{平均}) - V_{\text{標示}}| \quad (\text{式 16-3})$$

▼ 表 16-5 容量瓶的容許誤差 (ISO 1042)

標示體積 (mL) (小於或等於)	容許誤差 (mL)	標示體積 (mL) (小於或等於)	容許誤差 (mL)
5	±0.025	200	±0.15
10	±0.025	250	±0.15
25	±0.04	500	±0.25
50	±0.06	1000	±0.40
100	±0.10	2000	±0.60

資料來源：ISO 1042 Table 1 one-mark volumetric flasks

12. 將結果記錄於容量瓶校正記錄表中。

$V_{\text{標示}} = \quad \text{mL}$		$\text{容許誤差} = \quad \text{mL}$					
	$T(^{\circ}\text{C})$	$P(\text{mmHg})$	$W_{\text{瓶}}(\text{g})$	$W_{\text{瓶}+\text{水}}(\text{g})$	$D_{\text{水}}(\text{g/cm}^3)$	$D_{\text{空氣}}(\text{g/cm}^3)$	$V_{20}(\text{mL})$
第一次							
第二次							
第三次							
V_{20} 平均值 (mL)							
誤差值 = $\quad \text{mL}$							
是否符合規格? $\quad \quad \quad$							

三、滴定管校正步驟

滴定管的管徑可能不完全一致，滴定管的刻度可能不是刻劃的完全正確，因此滴定液流出的體積也不是完全正確，故流出液的體積需要加以校正。欲校正滴定管之體積應分成五等分校正，例如：50 mL 滴定管需區分成 0 ~ 10 mL，10 ~ 20 mL，20 ~ 30 mL，30 ~ 40 mL，40 ~ 50 mL 五等分校正。

1. 將試劑水置於適當容量之燒杯或其他容器中，連同欲校正的滴定管，置於天平室中，使之與室溫平衡。
2. 在校正記錄表中記錄滴定管之體積刻度範圍。
3. 測量水溫 (T)。
4. 測量大氣壓力 (P)。
5. 精確稱量一個連蓋的空稱量瓶，記錄重量 ($W_{\text{瓶}}$)。
6. 填充水於已清潔之滴定管，水位刻度稍高於 0.00。
7. 快速重複轉動活栓將水放出以除去氣泡，直至液面達到 0.00 (或 0.00 附近的刻度)，以長纖維紙巾從上往下擦去附著於滴定管外壁的水。
8. 將已稱重之稱量瓶置於滴定管下方。
9. 記錄初始讀數，滴定管活栓全開，讓水流入已稱重的稱量瓶內，直到液面接近 10 mL 刻度，再慢慢地讓液面達到正確刻度，記錄末讀數。視容積為末讀數減去初讀數。
10. 將稱量瓶加蓋後稱重，記錄重量 ($W_{\text{瓶}+\text{水}}$)。
11. 由表 16-2、表 16-3 分別查得水的密度 ($D_{\text{水}}$)、空氣的密度 ($D_{\text{空氣}}$)，若無法直接於表上查得，以內插法計算，記錄於校正記錄表中。
12. 將 $W_{\text{瓶}}$ 、 $W_{\text{瓶}+\text{水}}$ 、 $D_{\text{水}}$ 、 $D_{\text{空氣}}$ 、T 代入公式，求得放出的水在 20°C 時實際體積 (V_{20})。
13. 計算體積誤差，誤差值為視容積減去 V_{20} 。

$$\text{誤差值} = \text{視容積} - V_{20}$$

(式 16-4)

14. 重複進行 10 ~ 20、20 ~ 30、30 ~ 40、40 ~ 50 mL 各區間之體積校正，總共得到五個體積誤差值。將五個誤差值相加得總校正誤差值，與 50 mL 滴定管容許誤差 (表 16-6) 作比較，若總校正誤差小於容許誤差，則視為符合規格。

▼ 表 16-6 玻璃滴定管的容許誤差 (ISO 385/1)

標示體積 (mL)	最小刻度 (mL)	容許誤差 (mL)
1	0.01	±0.01
2	0.01	±0.01
5	0.02	±0.01
10	0.02	±0.02
10	0.05	±0.02
25	0.05	±0.03
25	0.1	±0.05
50	0.1	±0.05
100	0.2	±0.1

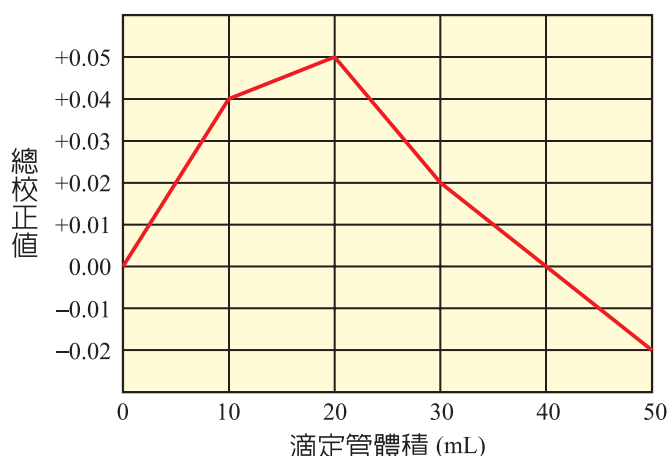
資料來源：ISO 385/1 Table 1 Capacities, sub-divisions and limits of error

例如：

V _{標示} = _____ mL 容許誤差 = _____ mL							
T (°C)				P(mmHg)			
水分 5 次 放完	0.17 (初讀數)	視容積 (mL)	W _瓶 = 35.41 g	水重 (g)	V ₂₀ (mL)	校正值 (mL)	總校正值 (mL)
	滴定管讀數		W _{瓶+水} (g)				
第 1 次	10.20	10.03	45.45	10.04	10.07	+0.04	+0.04
第 2 次	20.15	9.95	55.38	9.93	9.96	+0.01	+0.05
第 3 次	30.16	10.01	65.33	9.95	9.98	-0.03	+0.02
第 4 次	40.09	9.93	75.21	9.88	9.91	-0.02	0.00
第 5 次	49.97	9.88	85.04	9.83	9.86	-0.02	-0.02

利用公式計算出每次滴下水的真實容積 (V₂₀)，而視容積與真實容積的差值，即為體積校正值，校正值累計，即為體積總校正值，在此範例中總校正值為 -0.02 mL 小於容許誤差 ±0.05 mL，此滴定管符合規格。

15. 以滴定管刻度為橫軸，總校正值為縱軸，可繪出校正曲線 (圖 16-29)，將該校正曲線圖黏貼於該滴定管，以便每次使用該滴定管時，可校正其滴定體積。



▲ 圖 16-29 滴定管的校正曲線

四、校正時的注意事項

1. 由校正公式可知溫度高低雖然使器皿熱漲冷縮但對 V_{20} 的影響很小，表 16-5 與表 16-6 數據顯示水的密度遠大於空氣密度 (近 1000 倍)，若考量校正效率性，實驗時亦可將公式簡化，直接利用水的質量及該溫度下水的密度換算成體積。

$$V_{20} = (W_{\text{瓶+水}} - W_{\text{瓶}}) \left(\frac{1}{D_{\text{水}} - D_{\text{空氣}}} \right) \left(1 - \frac{D_{\text{空氣}}}{7.78} \right) [1 - 0.000010(T - 20)]$$

$$\text{因 } D_{\text{水}} - D_{\text{空氣}} \div D_{\text{水}} \quad \left(1 - \frac{D_{\text{空氣}}}{7.78} \right) \div 1 \quad 1 - 0.000010(T - 20) \div 1$$

$$\Rightarrow V_{20} = (W_{\text{瓶+水}} - W_{\text{瓶}}) \left(\frac{1}{D_{\text{水}}} \right) = 20^\circ\text{C 時水的體積} \quad (\text{式 16-5})$$

2. 定容器皿校正前須確實清洗乾淨，清洗乾淨之器皿應適當存放，定容器皿清洗後不可以加熱方式乾燥。
3. 標示 To Deliver 的定容器皿校正前不必乾燥，To Contain 的定容器皿則須乾燥。舉例說明如下：容量瓶必須乾燥才能行校正，否則殘留的水滴對注入溶液後所量體積會有微量影響，而移液管和滴定管主要用於轉移液体，濕潤或有少量水滴不會影響校正數值標示。
4. 本章校正方法適用於校正 0.1 mL 至 2000 mL 之定容器皿。
5. 校正時，對液面位置之判讀應設定在標線之上緣，使用該器皿時，亦需採用與校正時相同之判讀方式。

16-3 問題與討論

1. 配製標準溶液，通常要用何種玻璃器皿？
2. 稱量試樣或標定劑時，何者為最適合的容器？
3. 以吸量管吸取濃鹽酸時，最好配合何種器材一起使用？
4. 定量分析用的較準確液量器具有哪些？
5. 滴定管裝填溶液時，為何不需要刻意調在 0.00 mL？
6. 滴定管內液面的讀數，讀凹形液面的頂部或底部的時機各為何？滴定管讀取讀數時，為何需要讀到小數點以下兩位？
7. 滴定管為何需要校正？
8. 為何標示 To Deliver 的定容器皿校正前不必乾燥，To Contain 的定容器皿則須乾燥？
9. 滴定管校正後的校正曲線圖應該怎樣才能發揮其校正的功能？

生活應用題

為了預防傳染病上身，最簡單又普及的方法便是勤洗手。在沒有洗手設備的情況下，很多人會使用 75% 酒精水溶液搓手消毒，但是在傳染病發生的時候，抗疫產品往往供不應求，因此，在 2019 年新型冠狀病毒爆發時，專家建議民眾可自製消毒搓手液。某生想在實驗室配製出 100 mL 消毒搓手液，欲將 80 mL 96% 乙醇、1.45 mL 甘油、4 mL 3% 雙氧水與試劑水混合。準備好實驗藥品後，他在實驗室中找到以下的實驗容器：

精密天平	100 mL 量筒	玻棒
50 mL 容量瓶	50 mL 燒杯	100 mL 燒杯
100 mL 容量瓶	2 mL 刻度吸量管	4 mL 移液管
40 mL 移液管	安全吸球	50 mL 滴定管

某生選擇出適當實驗容器，利用甲與乙取 96% 乙醇、利用甲與丙取甘油、利用甲與丁取 3% 雙氧水，以上三種藥品均放入戊容器，再補試劑水至刻度線。配製溶液時考慮效率與體積精準度，容器甲、乙、丙、丁、戊的名稱為何？

[illegible]

Chapter

17

酸鹼滴定法及 食醋中醋酸濃度測定

本章綱要

1. 酸鹼滴定種類
2. 配製鹼標準液
3. 以氫氧化鈉溶液測定食醋中醋酸濃度

學習目標

1. 了解酸鹼滴定的原理、指示劑與標定劑的選用。
2. 能配製標準鹼液。
3. 能利用 KHP 標定標準鹼液，並計算出標準鹼液的濃度。
4. 熟練標準鹼液測定酸試樣的實驗過程，並計算出食醋中醋酸的濃度。

酸性物質用標準鹼液滴定，或鹼性物質用標準酸液滴定，這種定量的方法，稱為酸鹼滴定法，本書從第 17 章～第 20 章皆為酸鹼滴定法的應用。

17-1 原理

一、滴定的可能性

酸分成強酸、弱酸、極弱酸，鹼分成強鹼、弱鹼、極弱鹼。因弱酸、極弱酸、弱鹼、極弱鹼與試樣酸鹼中和時易產生副反應，不適合當滴定液，所以標準液都使用強酸或強鹼。在試樣的選擇條件方面，試樣不可為極弱的酸、鹼，否則滴定曲線沒有夠長的陡線，很難找出適合的指示劑且滴定終點也不明顯。故滴定的可能性僅有四種，即：

- (1) 強鹼滴定強酸。
- (2) 強鹼滴定弱酸。
- (3) 強酸滴定強鹼。
- (4) 強酸滴定弱鹼。

二、酸鹼指示劑

酸鹼指示劑是一種弱酸或弱鹼的天然色素或合成色素，在不同的 pH 值變色範圍會呈現不同的顏色 (表 17-1)。例如：以甲基橙為指示劑，當溶液的 pH 值大於 4.4 時呈黃色，小於 3.2 時則呈紅色，pH 值介於 3.2 ～ 4.4 時則為黃與紅的混合色調。實驗時，酸鹼指示劑的用量不能過多或過少，因為酸鹼指示劑本身就是一種弱酸或弱鹼，用量如果過多會影響被滴定液的 pH 值；用量太少又會使終點顏色變化不明顯，故通常只需添加 2 ～ 3 滴。

▼ 表 17-1 常見的酸鹼指示劑其變色範圍及顏色

範圍	指示劑名稱	pH 值變色範圍	顏色變化
酸性	瑞香草酚藍 (Thymol Blue)	1.2 ～ 2.8	紅～黃
	甲基橙 (Methyl Orange)(註 1)	3.2 ～ 4.4	紅～黃
	甲基紅 (Methyl Red)(註 2)	4.2 ～ 6.3	紅～黃
中性	溴瑞香草酚藍 (Bromothymol Blue)	6.0 ～ 7.6	黃～藍
	石蕊 (Litmus)	4.5 ～ 8.3	紅～藍
鹼性	酚酞 (Phenolphthalein)(註 3)	8.2 ～ 10.0	無～紅
	茜素黃 R (Alizarin Yellow R)	10.1 ～ 12.0	黃～紅

註 1：甲基橙 (Methyl Orange，簡稱 MO)。

註 2：甲基紅 (Methyl Red，簡稱 MR)。

註 3：酚酞 (Phenolphthalein，簡稱 PP)。

三、酸鹼滴定的常用指示劑與終點顏色

酸鹼滴定時，當酸所提供的氫離子莫耳數 (毫莫耳數) 等於鹼所提供的氫氧根莫耳數 (毫莫耳數)，此時稱為當量點 (equivalent point)。而在滴定過程中，指示劑變色時稱為滴定終點 (end point)。因為指示劑的變色為一漸進過程，有一定的 pH 範圍，故滴定終點和當量點不一定相同，但只要選擇合適的指示劑，通常可將滴定終點視為當量點。指示劑的選擇，主要以酸鹼滴定過程中，pH 值變化最大的範圍為依據，選取變色範圍全部或部分處在此範圍內的指示劑。強酸強鹼滴定時，在當量點前後，些微滴定體積的變化就能造成 pH 值劇烈改變，變化的幅度落在許多指示劑的變色範圍。因此對於強酸強鹼滴定，可選擇的指示劑變色範圍很廣，幾乎任何指示劑都可適用 (表 17-2)。

▼ 表 17-2 不同滴定種類所使用的指示劑

滴定種類	選用的指示劑與終點顏色
強酸滴定強鹼	MO(橘色)、MR(橘色)、PP(無色)
強酸滴定弱鹼	MO(橘色)、MR(橘色)
強鹼滴定強酸	MO(黃色)、MR(黃色)、PP(粉紅色)
強鹼滴定弱酸	PP(粉紅色)

四、酸鹼滴定的標準溶液與標定劑

在酸鹼滴定中，常用鹽酸 (HCl) 溶液作為標準酸液、氫氧化鈉 (NaOH) 溶液作為標準鹼液，除非非常特別的試樣 (會與鹽酸、氫氧化鈉有特別反應)，才可能更換別的標準溶液 (註 4)。粗配後的標準溶液需經過標定的過程方能知標準液精確濃度，一般實驗時，鹽酸溶液以無水碳酸鈉 (Na_2CO_3) 為標定劑，氫氧化鈉溶液則以鄰苯二甲酸氫鉀 (KHP) 為標定劑 (表 17-3)，標定劑為須符合以下條件的一級標準品。

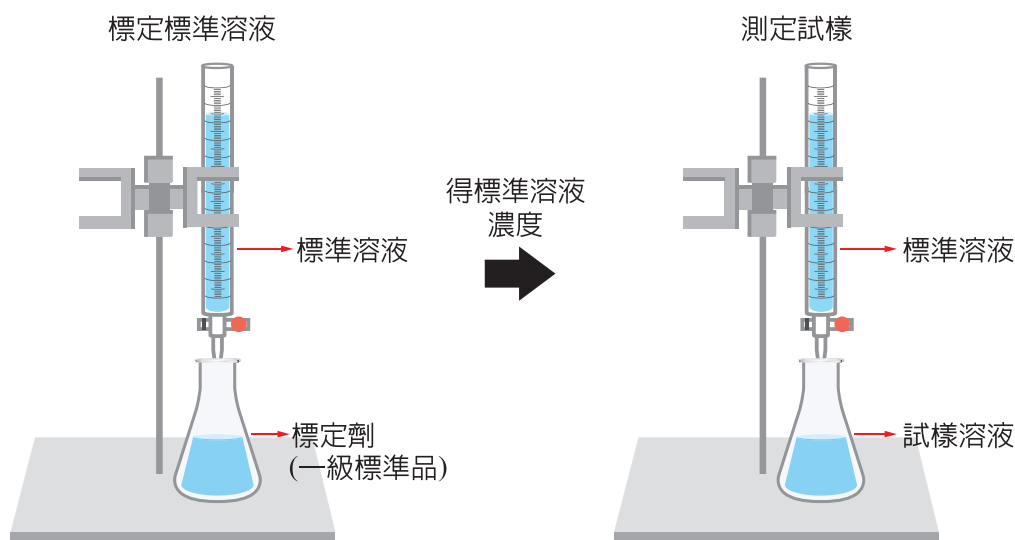
- (1) 純度高。
- (2) 在空氣中穩定。
- (3) 不含結晶水，不易潮解。
- (4) 容易取得。
- (5) 良好的溶解度。
- (6) 分子量 (或式量) 大，能減少秤藥誤差。

▼ 表 17-3 酸、鹼標準液與其標定劑

標準液	標定劑
HCl	純無水 Na_2CO_3
NaOH	純鄰苯二甲酸氫鉀 (KHP)

註 4：酸鹼滴定標準溶液除了鹽酸、氫氧化鈉以外，有時候也會使用硫酸、氫氧化鋇溶液，但因硫酸與氫氧化鋇分別為二元酸、二元鹼，計算濃度時要注意 2 價的關係稍嫌麻煩。

標定後算出標準溶液濃度，再利用標準酸液 (或標準鹼液) 溶液測定試樣中鹼的含量 (或酸的含量) (圖 17-1)，本章介紹標準鹼液之配製與標定進而測定食醋中醋酸濃度。酸標準溶液之配製與標定在下一章節中介紹。



▲ 圖 17-1 利用酸鹼滴定法檢驗分析流程

五、醋酸濃度測定

1. 以鄰苯二甲酸氫鉀標定氫氧化鈉溶液

氫氧化鈉固體易潮解不易精確稱量，且其溶液易吸收空氣中的二氧化碳，而使其濃度發生變化，故須先以鄰苯二甲酸氫鉀標定已配好之氫氧化鈉溶液，計算其正確濃度。

鄰苯二甲酸氫鉀 (potassium hydrogen phthalate, 簡稱 KHP) 為單質子酸，結構式如下表，不含結晶水、不易潮解，純度高，性質安定，不易分解變質，且式量大可減少稱量誤差，符合作為標定用藥的條件。

▼ 表 17-4 鄰苯二甲酸氫鉀的化學式

結構式	
示性式	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOK}$
分子式	$\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$
式 量	204.2



鄰苯二甲酸氫鉀與氫氧化鈉完全反應時，莫耳數比為 1：1，因為當量點在酚酞指示劑的變色範圍中，所以我們使用酚酞作為指示劑，達滴定終點時顏色由無色變為粉紅色。

計算時利用氫離子莫耳數與氫氧根莫耳數相等，便可算出氫氧化鈉標準液濃度，氫氧化鈉溶液濃度計算式如下：

$$\frac{W_{\text{KHP}}}{\text{MW}_{\text{KHP}}} \times 1 = [\text{NaOH}] \times \frac{V_{\text{NaOH}}}{1000} \times 1$$

$$\Rightarrow [\text{NaOH}] = \frac{W_{\text{KHP}}}{\text{MW}_{\text{KHP}}} \times \frac{1000}{V_{\text{NaOH}}} \quad (\text{式 17-2})$$

W_{KHP} ：KHP 重 (g)

$[\text{NaOH}]$ ：氫氧化鈉溶液濃度 (M)

MW_{KHP} ：KHP 式量 = 204.2 (g/mol)

V_{NaOH} ：氫氧化鈉溶液滴定體積 (mL)

2. 以氫氧化鈉溶液測定食醋中醋酸濃度

食醋 (圖 17-2) 是烹飪常用的一種液體酸，其成分通常含有 3% ~ 5% 的醋酸 (圖 17-3)，是其酸性來源。醋酸 (CH_3COOH) 是一種有機弱酸，以氫氧化鈉標準液滴定至當量點時溶液為鹼性，因此，以酚酞作為本實驗的酸鹼指示劑。



▲圖 17-2 食醋



▲圖 17-3 食醋的成分標示

反應式如下：



因醋酸為單質子酸，與氫氧化鈉反應時之化學計量為 1：1，滴定时可利用達當量點時氫離子莫耳數等於氫氧根莫耳數的概念，或是反應式中醋酸與氫氧化鈉莫耳數相等，計算食醋中醋酸的重量百分率，計算式如下：

$$\frac{W_{\text{食醋}} \times \text{wt}\%(\text{CH}_3\text{COOH})}{\text{MW}_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \times 1 = [\text{NaOH}] \times \frac{V_{\text{NaOH}}}{1000} \times 1 \quad (\text{式 17-4})$$

$$\text{wt}\%(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{W_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{W_{\text{食醋}}} \times 100\% = \frac{[\text{NaOH}] \times \frac{V_{\text{NaOH}}}{1000} \times \text{MW}_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{W_{\text{食醋}}} \times 100\% \quad (\text{式 17-5})$$

$W_{\text{食醋}}$ ：食醋試樣重 (g)

$[\text{NaOH}]$ ：氫氧化鈉標準液之已知濃度 (M)

$W_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ ：食醋試樣中醋酸重 (g)

V_{NaOH} ：氫氧化鈉標準液滴定體積 (mL)

$\text{wt}\%(\text{CH}_3\text{COOH})$ ：食醋試樣中醋酸重量百分率 (%)

$\text{MW}_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ ：醋酸分子量 = 60 (g/mol)

17-2 藥品與器材



1. 藥品

試藥名稱	規格或配製方法	數量 / 組
酚酞指示劑	取 0.1 g 酚酞粉末，溶於 100 mL 95% 藥用酒精中	數毫升
氫氧化鈉 (NaOH)	一級試藥 (Extra pure reagent, EP)	2 g
鄰苯二甲酸氫鉀 (KHP)	一級試藥 (Extra pure reagent, EP)	0.4 g/ 次 × 2 次 = 0.8 g
食醋	市售食醋	數毫升

2. 器材

器材名稱	規格	數量 / 組
粗天平	靈敏度 0.01 g	4 台 (公用)
精密天平	靈敏度 0.0001 g	4 台 (公用)
稱量瓶	10 mL	4 個 (公用)
滴定管	50 mL	1 支
滴定管架	白磁瑯基座	1 支
安全吸球	橡膠製	1 個
燒杯	100 mL	1 個
燒杯	250 mL	1 個
燒杯	500 mL	1 個
量筒	100 mL	1 個
錐形瓶	250 mL	2 個
玻棒	5 mm × 15 cm	1 支
漏斗	直徑 5 cm	2 支
藥匙	塑膠製	4 支 (公用)
細口塑膠瓶	500 mL PE 材質	1 個

17-3 實驗步驟

0.1 M 氫氧化鈉溶液的配製

1. 以 10 mL 稱量瓶粗稱約 2 g 的氫氧化鈉，倒入 500 mL 燒杯中，並以蒸餾水沖洗稱量瓶，將沾黏在稱量瓶中的氫氧化鈉沖入燒杯中 (圖 17-4)，加入大約 100 mL (註 5) 蒸餾水攪拌溶解後再倒入約 400 mL 蒸餾水，攪拌均勻。

註 5：因為配製好的氫氧化鈉溶液還需經過標定得到精確的濃度，所以配製時以上述步驟粗略配製就好，因加入的水體積不夠準確，氫氧化鈉溶液濃度離 0.1 M 有較多偏差。另一較為精準的配法為，稱取約 2 g 氫氧化鈉倒入一 250 mL 燒杯，沖洗稱量瓶後，加入約 100 mL 蒸餾水使其溶解，攪拌均勻後倒入 500 mL 容量瓶。(可依實際稱藥的重量先粗略估計氫氧化鈉溶液濃度。)

注意事項 因為氫氧化鈉固體易潮解，所以稱取氫氧化鈉時要謹慎快速，秤完的藥罐必須馬上將蓋子蓋上。

2. 玻璃容器長時間盛裝氫氧化鈉溶液易使玻璃容器損壞，玻璃製品中含有二氧化矽，氫氧化鈉會與之反應生成矽酸鈉，所以若要長時間儲存氫氧化鈉溶液，要將其倒入有蓋的細口塑膠瓶中儲存 (圖 17-5)。



▲圖 17-4 以蒸餾水沖洗稱量瓶



▲圖 17-5 用塑膠瓶儲存氫氧化鈉溶液

以鄰苯二甲酸氫鉀 (KHP) 標定氫氧化鈉溶液

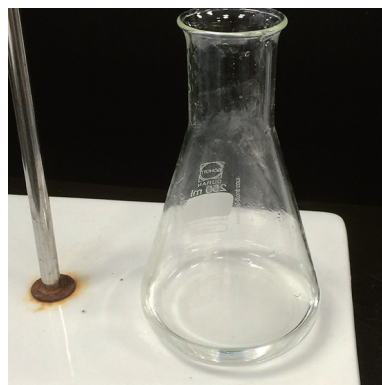
3. 取一乾淨空稱量瓶，利用粗天平粗稱過後再使用精密天平以稱差法 (註 6) 精稱約 0.4 g 的鄰苯二甲酸氫鉀 (圖 17-6)。

註 6：稱差法於上冊中提過，當取藥量大且欲得精準質量時，為了避免藥品散落在精密天平瓶隙縫中難以清理，可用粗天平粗稱過後再使用精密天平以稱差法精稱：在粗天平上稱取約 0.4 克鄰苯二甲酸氫鉀，再放於精密天平上，按下歸零鍵後將鄰苯二甲酸氫鉀倒入錐形瓶，稱量瓶連同殘留鄰苯二甲酸氫鉀放回精密天平上，記錄螢幕顯示負號後的數字至小數點以下四位。若同學熟練取藥過程可以直接在精密天平上以稱差法稱重。

4. 在上述的錐形瓶中加入約 50 mL 蒸餾水，搖盪錐形瓶使鄰苯二甲酸氫鉀溶解，加入 2 滴酚酞指示劑，此時溶液呈透明無色 (圖 17-7)。將它置於滴定管下，準備滴定。



▲ 圖 17-6 記錄 $W_{\text{KHP}} = 0.4007 \text{ g}$



▲ 圖 17-7 滴入 2 滴酚酞，溶液呈透明無色

5. 滴定管先用蒸餾水洗，再用上述配製好的氫氧化鈉溶液潤洗，潤洗完畢將氫氧化鈉溶液填入 (註 7)，讀取滴定管刻度並記錄滴定初始體積 V_1 (註 8)。

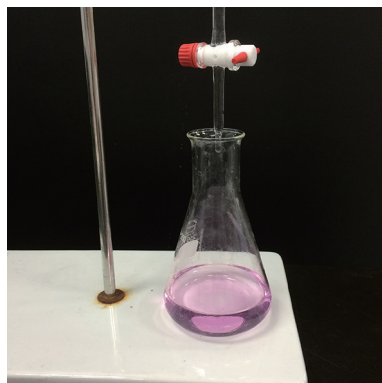
註 7：填裝時可先填入到超過滴定管 0 刻度線的位置，再利用活栓將溶液放出直至液面達到 0.00 mL (或 0.00 附近的刻度)，同時檢查管壁是否有氣泡，若有氣泡將其除去。

註 8：滴定管的讀值須至小數點以下二位。

6. 打開活栓，右手穩定持續搖動錐形瓶 (註 9)，直到溶液顏色由無色變粉紅色且持續 30 秒不褪色時 (圖 17-8) 達滴定終點，停止滴定。讀取末體積 V_2 ，滴入氫氧化鈉溶液的體積 (V_{NaOH}) 為末體積 (V_2) 減去初始體積 (V_1)。

$$V_{\text{NaOH}} = V_2 - V_1 \quad (\text{式 17-6})$$

註 9：開始滴定时可以快速添加滴定液以節省時間，並可觀察到溶液會瞬間變紅色但搖晃後很快就褪色的現象，快接近滴定終點時，褪色的時間拉長，此時滴定液須改為逐滴慢慢加入。



▲ 圖 17-8 滴定終點溶液顏色變為粉紅色

7. 重複步驟 3 ~ 6：稱取鄰苯二甲酸氫鉀以氫氧化鈉溶液的標定，得到第二組數據，求出氫氧化鈉標準液的平均濃度。

以氫氧化鈉標準液滴定試樣

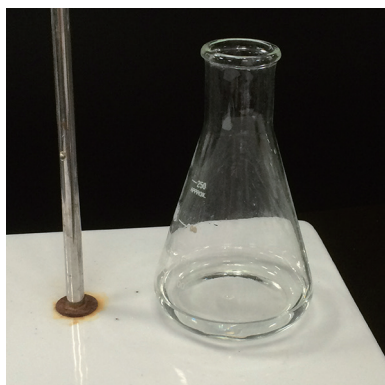
8. 用稱量瓶精稱約 2 g 食醋，記錄至小數點以下四位，在稱量瓶內加入少許蒸餾水溶解食醋，將食醋轉移至錐形瓶中，並以蒸餾水沖洗稱量瓶，將稱量瓶中殘留的食醋試樣完全轉移到錐形瓶中。或是如圖 17-9 直接精稱約 2 g 食醋至錐形瓶中，記錄重量至小數點以下四位。

注意事項 以滴管吸取食醋樣品添加至稱量瓶時，小心勿使溶液滴落在天平上，若有滴落必須馬上清理。添加時，滴管尖端盡量靠近稱量瓶底部再放液，以免噴濺出來。若是直接以錐形瓶盛裝試樣，因錐形瓶的高度接近天平頂部，從側方添加試樣操作不方便，容易滴漏出，所以稱重時將精密天平上方玻璃窗打開，添加試樣時從天平上方以滴管將試樣加入錐形瓶 (圖 17-9)。

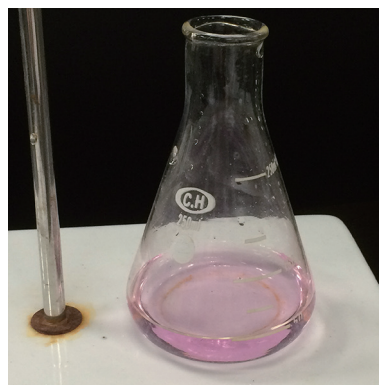


▲ 圖 17-9 在錐形瓶中精秤 2 g 食醋樣品

9. 在錐形瓶中加入約 50 mL 蒸餾水並搖勻，滴入兩滴酚酞指示劑，此時溶液呈無色 (圖 17-10)。



▲ 圖 17-10 酚酞滴入食醋樣品中



▲ 圖 17-11 滴定終點溶液呈粉紅色

10. 用標定過的氫氧化鈉標準液滴定此試樣溶液，滴定前讀取滴定管刻度並記錄滴定初始體積 V_1 ，打開活栓滴定至終點，達滴定終點時，溶液呈粉紅色 (圖 17-11)，讀取末體積 V_2 ，計算達滴定終點時所消耗氫氧化鈉標準液的體積。

$$V_{\text{NaOH}} = V_2 - V_1 \quad (\text{式 17-7})$$

11. 重複步驟 8 ~ 10 得到第二組數據，利用 $[\text{NaOH}]$ 、 V_{NaOH} 及 $W_{\text{食醋}}$ 算出食醋中的醋酸重，並算出醋酸的濃度，計算兩次實驗結果，求醋酸重量百分率 $\text{wt}\%(\text{CH}_3\text{COOH})$ 與平均值。

17-4 實驗結果



1. 以鄰苯二甲酸氫鉀 (KHP) 標定氫氧化鈉溶液

記錄 實驗	KHP 重 (g)	V_1 (mL)	V_2 (mL)	$V_{\text{NaOH}} = V_2 - V_1$ (mL)	[NaOH] (M)	平均值 (M)
第一次						
第二次						

氫氧化鈉濃度計算式

第一次：

第二次：

平均濃度：

2. 以氫氧化鈉標準液滴定試樣

[NaOH] (M)	記錄 實驗	W _{食醋} (g)	V ₁ (mL)	V ₂ (mL)	V _{NaOH} = V ₂ - V ₁ (mL)	醋酸濃度 (%)	平均值 (%)
	第一次						
	第二次						

醋酸濃度計算式

第一次：

第二次：

平均值：

17-5 問題與討論



- (1) 寫出 KHP 的中文名、化學式？
(2) 為何 KHP 可作為標定劑？
- 配製氫氧化鈉溶液後，為何不能用玻璃容器儲存？
- 滴定過程中如何知道滴定已經接近終點？
- (1) 為何本實驗選用酚酞指示劑？
(2) 酚酞指示劑是用什麼溶劑配製？
- 放置數週的 0.1 M 氫氧化鈉標準液，若未經過標定確認濃度，直接滴定食醋試樣，將氫氧化鈉濃度以 0.1 M 代入公式，求出的醋酸重量百分率應該會比實際值高還是低？
- 得到氫氧化鈉標準液的濃度後，試設計一實驗，以酸鹼滴定法證明酒石酸當酸時釋出的氫離子數目平均每分子為 2？(提示：假設一分子酒石酸可釋放 x 個氫離子，利用氫離子莫耳數 = 氫氧根莫耳數求出 x)

生活應用題

食藥署公告自 2018 年 7 月起，在食醋的包裝說明中將食醋細分為「釀造食醋、調理食醋、合成食醋」3 大類，其中的差別在於「發酵原料」，釀造食醋是以天然成分發酵而成；調理食醋則是釀造食醋再加上果汁等原料，提升產品風味；合成食醋則是冰醋酸加水稀釋，因非天然成分，故在名稱上有所區隔。針對市售食醋進行抽樣調查發現調理食醋佔比最高 (約 55%)，其次為釀造食醋 (約 40%)、合成食醋最少 (約 5%)。

某生欲測定家中白醋的醋酸含量，他先秤取 0.5100 g 的鄰苯二甲酸氫鉀並加水配成 50 mL，標定時，氫氧化鈉溶液用量為 25.00 mL。接著，他秤取白醋 3.000 克至錐形瓶中並加水配成 50 mL，以酚酞為指示劑，利用標定過的氫氧化鈉溶液滴定，耗去 22.20 mL 達終點，此白醋中的醋酸重量百分率為多少？

Chapter

18

液鹼中總鹼度測定

本章綱要

1. 逆滴定之酸鹼計算
2. 液鹼中總鹼度的測定

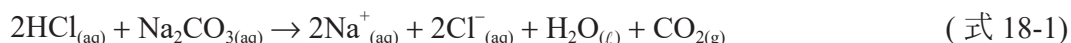
學習目標

1. 了解逆滴定的原理。
2. 能配製標準酸液。
3. 能利用無水碳酸鈉標定標準酸液，並計算出標準酸液的濃度。
4. 熟練標準酸液測定鹼試樣的實驗過程，並計算出液鹼中的總鹼度。

18-1 原理

一、以無水碳酸鈉標定鹽酸溶液

在酸鹼滴定中，常用鹽酸 (HCl) 溶液作為標準酸液，粗配後的鹽酸溶液需經過標定，得知標準液精確濃度，才能再去測定鹼性試樣，一般以無水碳酸鈉 (Na_2CO_3) 作為鹽酸溶液的標定劑，反應式如下：



反應式中，若是 2 莫耳鹽酸與 1 莫耳碳酸鈉完全反應，其當量點 pH 值落於甲基橙指示劑的變色範圍中，因此可藉由甲基橙指示劑的變色判斷滴定終點，達到滴定終點時溶液顏色由黃變橘色。計算時利用氫離子莫耳數等於氫氧根莫耳數便可算出鹽酸標準液的濃度，計算式如下：

$$[\text{HCl}] \times \frac{V_{\text{HCl}}}{1000} \times 1 = \frac{W_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{\text{MW}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} \times 2$$

$$\Rightarrow [\text{HCl}] = \frac{W_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{\text{MW}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} \times 2 \times \frac{1000}{V_{\text{HCl}}} \quad (\text{式 18-2})$$

$W_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ ：無水碳酸鈉重 (g)

$[\text{HCl}]$ ：鹽酸溶液濃度 (M)

$\text{MW}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ ：碳酸鈉式量 (g/mol)

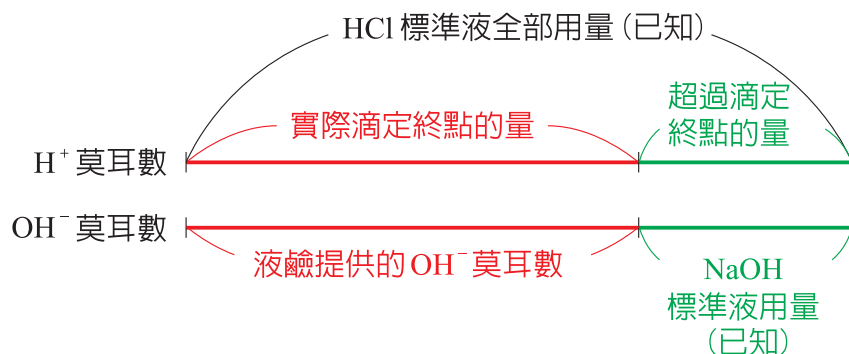
V_{HCl} ：鹽酸溶液滴定體積 (mL)

二、以鹽酸標準液測定液鹼的總鹼度

液鹼為鹼的混合物，總鹼量以氧化鈉 (Na_2O) 的重量百分率表示。欲求得液鹼濃度 ($\text{Na}_2\text{O}\%$)，可用已知濃度的酸標準液 (強酸) 滴定之，若此液鹼成分為強鹼，實驗時，任何指示劑都適用；若此液鹼為弱鹼，因強酸與弱鹼進行酸鹼中和反應，達當量點時溶液的 pH 值小於 7，應使用在酸性範圍變色的指示劑 (例如甲基橙、甲基紅)。所以，以酸標準液滴定液鹼時常使用甲基橙作為指示劑。

本實驗稱取約 5 g 液鹼，以蒸餾水稀釋至 100 mL，在錐形瓶中加入 20 mL 稀釋過的液鹼，再以約 0.1 M 的鹽酸標準液滴定，滴入過量的鹽酸標準液，使液鹼中鹼性物質完全反應、溶液呈酸性且較為穩定，再加熱驅除二氧化碳，以約 0.1 M 氫氧化鈉標準液進行逆滴定，將過量的鹽酸中和掉。

因液鹼總鹼量常以氧化鈉 (Na_2O) 的重量百分率表示，所以必須假設液鹼中所有鹼性物質皆為氧化鈉，根據以下氧化鈉與鹽酸的反應式、氫氧化鈉與鹽酸與反應式，可知 1 莫耳氧化鈉與 2 莫耳鹽酸作用、氧化鈉視為二元鹼，1 莫耳氫氧化鈉與 1 莫耳鹽酸作用、氫氧化鈉視為一元鹼。



計算時利用氫離子莫耳數等於氫氧根莫耳數列式

$$[\text{HCl}] \times \frac{V_{\text{HCl}}}{1000} \times 1 = \frac{W_{\text{液鹼}} \times \text{wt}\%(\text{Na}_2\text{O})}{\text{MW}_{\text{Na}_2\text{O}}} \times \frac{20(\text{mL})}{100(\text{mL})} \times 2 + [\text{NaOH}] \times \frac{V_{\text{NaOH}}}{1000} \times 1 \quad (\text{式 18-5})$$

$$\text{wt}\% (\text{Na}_2\text{O}) = \frac{([\text{HCl}] \times \frac{V_{\text{HCl}}}{1000} - [\text{NaOH}] \times \frac{V_{\text{NaOH}}}{1000}) \times \frac{1}{2} \times \frac{100 \text{ mL}}{20 \text{ mL}} \times \text{MW}_{\text{Na}_2\text{O}}}{W_{\text{液鹼}}} \times 100\% \quad (\text{式 18-6})$$

[HCl]：鹽酸標準液之已知濃度 (M)

V_{HCl}：初滴定时滴入的全部鹽酸標準液體積 (mL)

[NaOH]：氫氧化鈉標準液之已知濃度 (M)

V_{NaOH}：逆滴定时滴入的氫氧化鈉標準液體積 (mL)

W_{Na₂O}：液鹼中氧化鈉重 (g)

W_{液鹼}：液鹼重 (g)

MW_{Na₂O}：氧化鈉式量 (g/mol)

計算時要特別留意：「以 5 克液鹼配製成 100 mL 的液鹼稀釋液，從中吸取 20 mL 進行之後的滴定」，即與鹽酸標準液反應的液鹼量，是液鹼秤取量 W_{液鹼} 的 $\frac{20}{100}$ 而已，所以回推液鹼中原始氧化鈉含量必須乘以 5 倍 ($\frac{100}{20}$)。

18-2 藥品與器材

1. 藥品

試藥名稱	規格或配製方法	數量 / 組
甲基橙 (MO) 指示劑	0.1 g 甲基橙溶於 100 mL 的熱蒸餾水中	數毫升
12 M 濃鹽酸	一級試藥 (Extra pure reagent, EP)	4.5 mL
無水碳酸鈉 (Na_2CO_3)	一級試藥 (Extra pure reagent, EP)	0.15 g/次 $\times$ 2 次 = 0.3 g
NaOH 標準液	已於實驗 17 配製、標定得到精確濃度，裝於塑膠瓶中	50 mL
液鹼	配製 250 毫升濃度約 9% 的氫氧化鈉水溶液供全班 20 組秤取	5 g/次 $\times$ 2 次 = 10 克

2. 器材

器材名稱	規格	數量 / 組
粗天平	靈敏度 0.01 g	4 台 (公用)
精密天平	靈敏度 0.0001 g	4 台 (公用)
稱量瓶	10 mL	4 個 (公用)
滴定管	50 mL	2 支
滴定管架	白珐瑯基座	1 支
安全吸球	橡膠製	1 個
移液吸管	20 mL	1 支
容量瓶	100 mL	1 個
燒杯	100 mL	1 個
燒杯	250 mL	1 個
燒杯	500 mL	1 個
量筒	10 mL	1 個 (公用)
量筒	100 mL	1 個
錐形瓶	250 mL	2 個
玻棒	5 mm $\times$ 15 cm	1 支
漏斗	直徑 5 cm	2 支
滴管	塑膠製	2 支
藥匙	塑膠製	4 支 (公用)
加熱裝置	本生燈或加熱板	1 台
細口玻璃瓶	500 mL	1 個

18-3 實驗步驟

0.1 M 鹽酸溶液的配製

1. 取一乾淨 500 mL 燒杯，裝約 300 mL 蒸餾水。以 10 mL 量筒量取 4.5 mL 12 M 濃鹽酸倒入此燒杯，再加入 200 mL 蒸餾水，攪拌均勻 (註 1)。

註 1：因為配製好的鹽酸溶液還須經過標定得到精確的濃度，所以配製時以上述步驟粗略配製就好，加入的水體積不夠準確，鹽酸濃度離 0.1 M 有較多偏差。另一較為精準的配法為：取一 500 mL 乾淨燒杯裝約 300 mL 蒸餾水，以 10 mL 量筒量取 4.5 mL 的 12 M 濃鹽酸加入燒杯中，攪勻後再倒入 500 mL 容量瓶。(可先粗略估計 HCl 溶液濃度約為多少。)

2. 配製好的鹽酸溶液倒入細口玻璃瓶中加蓋儲存備用 (圖 18-1)。



▲圖 18-1 用玻璃瓶儲存鹽酸溶液

以無水碳酸鈉標定鹽酸溶液

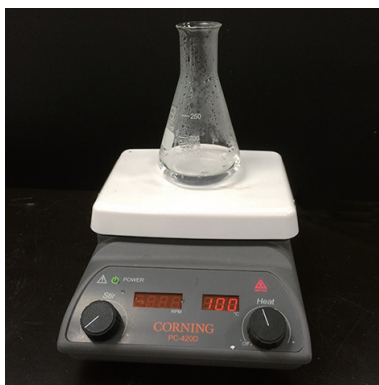
3. 取一乾淨 10 mL 稱量瓶，用精密天平以稱差法精秤約 0.15 g 的無水碳酸鈉倒入錐形瓶 (註 2)，記錄重量至小數點以下四位 (圖 18-2)。

註 2：由於 0.15 克重量較小，稱重時較不易灑出，可直接於精密天平上秤量。

4. 在上述的錐形瓶中加入約 50 mL 蒸餾水，搖盪錐形瓶使無水碳酸鈉溶解，加熱煮沸溶液 (圖 18-3)，放置冷卻後加入約 2 滴甲基橙指示劑，此時溶液呈黃色 (圖 18-4)。將錐形瓶置於裝有鹽酸標準溶液的滴定管下，準備滴定。



▲圖 18-2 記錄螢幕顯示負號後的數字至小數點以下四位



▲圖 18-3 加熱煮沸溶液

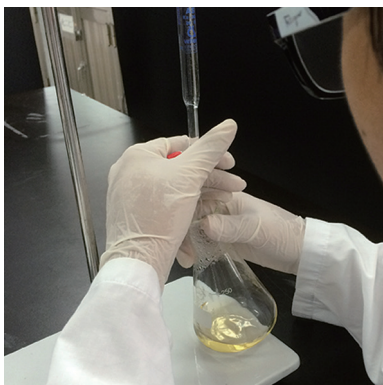


▲圖 18-4 滴入 2 滴甲基橙指示劑，溶液呈黃色

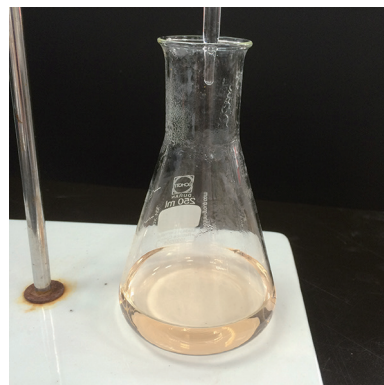
5. 於滴定管中填充上述配製好的鹽酸溶液 (註 3)，記錄初讀數 V_1 ，打開活栓，右手穩定持續搖動錐形瓶 (圖 18-5)，直到溶液由黃變橘色且 30 秒不褪色時 (圖 18-6)，停止滴定。讀取末讀數 V_2 ，液體的體積 (V_{HCl}) 為末讀數減去初讀數。

$$V_{\text{HCl}} = V_2 - V_1 \quad (\text{式 18-7})$$

註 3：滴定管必須先以 HCl 溶液潤洗，並除去尖端氣泡。



▲圖 18-5 打開活栓，右手穩定持續搖動錐形瓶

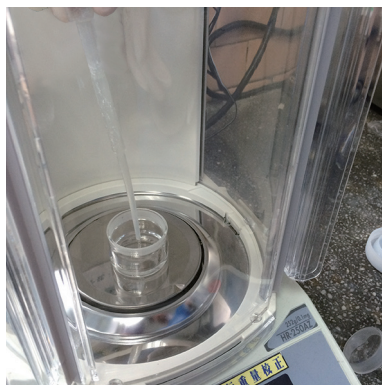


▲圖 18-6 滴定終點溶液顏色由黃變橘色

6. 重複步驟 3 ~ 5，得到第二組數據，計算兩次鹽酸溶液的體積莫耳濃度與平均值。

以鹽酸標準液測定液鹼的總鹼度

7. 取一乾淨烘乾過的稱量瓶或小燒杯，以滴管吸取液鹼試樣，滴入稱量瓶 (或小燒杯) 如圖 18-7，精秤約 5 g 的液鹼試樣，並記錄試樣重 (至小數點以下四位) (圖 18-8)。



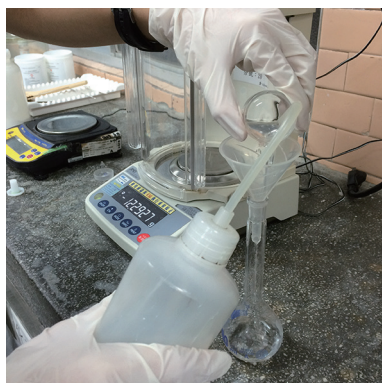
▲圖 18-7 以滴管吸取液鹼試樣滴入稱量瓶



▲圖 18-8 記錄試樣之質量

8. 將稱量瓶中的液鹼試樣倒入 100 mL 容量瓶中 (註 4)，並以蒸餾水沖洗稱量瓶，將沾黏在稱量瓶中的試樣沖入容量瓶中 (圖 18-9)，加蒸餾水，直至平視溶液凹面處與標線疊合。

註 4：因稱量瓶較小較淺，添加試樣時要小心勿使試樣噴濺出，也可以用 50 mL 或 100 mL 的小燒杯取代稱量瓶，以上述操作手法將燒杯中試樣轉移至容量瓶中 (圖 18-10、18-11、18-12)



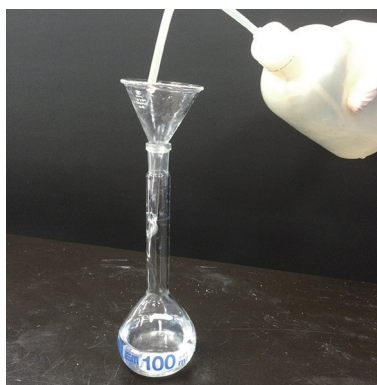
▲ 圖 18-9 沖洗稱量瓶



▲ 圖 18-10 將燒杯中的液鹼試樣倒入容量瓶

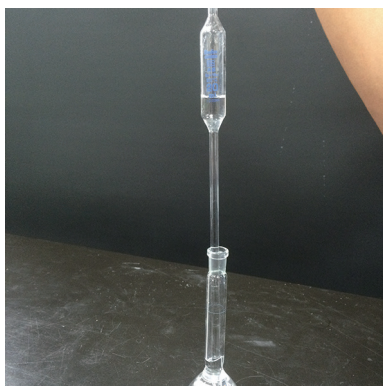


▲ 圖 18-11 以蒸餾水沖洗燒杯

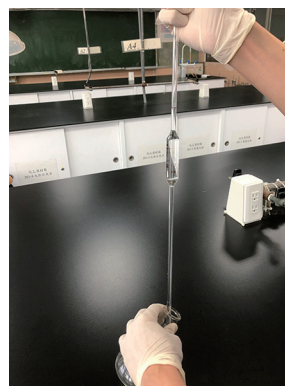


▲ 圖 18-12 以蒸餾水沖洗漏斗

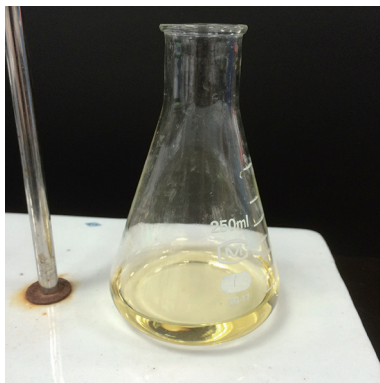
9. 潤洗 20 mL 移液吸管，吸取上述步驟 100 mL 容量瓶中的溶液 20 mL (圖 18-13) 加入錐形瓶中 (圖 18-14)，再倒入 30 mL 蒸餾水、滴入 2 滴的甲基橙指示劑搖勻，此時溶液呈黃色 (圖 18-15)，置於滴定管下準備滴定。



▲ 圖 18-13 吸取溶液 20 mL



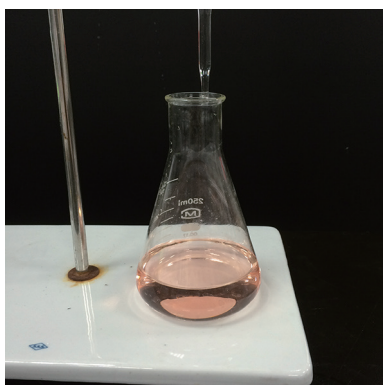
▲ 圖 18-14 放入錐形瓶中



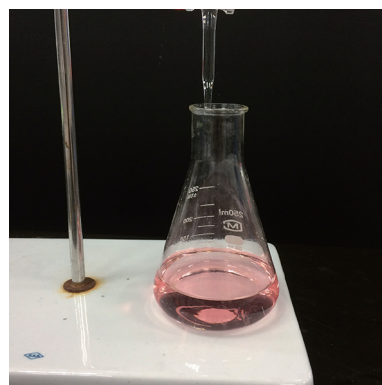
▲ 圖 18-15 溶液呈黃色

10. 記錄初讀數 V_1 ，打開活栓，以鹽酸標準溶液滴定錐形瓶中的液鹼稀釋液。左手控制滴定液的流出，右手不停的搖動錐形瓶內的溶液，眼睛注意溶液顏色，溶液由黃色變橘色時先停止滴定（圖 18-16），再開活栓稍微多滴一些（1 ~ 2 mL）使其過量，此時溶液顏色偏紅色（圖 18-17），讀出末體積 V_2 。鹽酸標準溶液滴定體積為末讀數（ V_2 ）減去初讀數（ V_1 ）。

$$V_{\text{HCl}} = V_2 - V_1 \quad (\text{式 18-8})$$



▲ 圖 18-16 溶液由黃色變橘色時先停止滴定

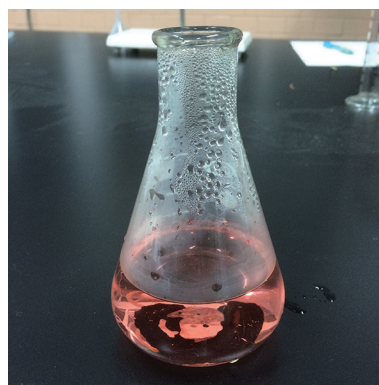


▲ 圖 18-17 滴入過量（1 ~ 2 mL）後溶液顏色偏紅

11. 在錐形瓶瓶口放置一個漏斗，煮沸 5 分鐘（圖 18-18），冷卻後加入兩滴甲基橙，溶液呈紅色（圖 18-19）



▲ 圖 18-18 煮沸溶液

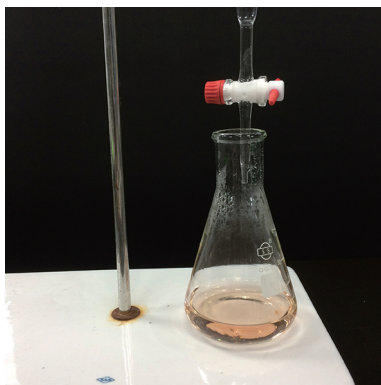


▲ 圖 18-19 冷卻後加入兩滴甲基橙，溶液呈紅色

以氫氧化鈉標準液逆滴定

12. 取另一支乾淨的滴定管以約 0.1 M 氫氧化鈉標準液潤洗後，裝入氫氧化鈉標準液至 0.00 刻度並去除氣泡，讀取初體積 V_3 。以氫氧化鈉標準溶液滴定錐形瓶中過量的鹽酸溶液，當溶液由紅色變為橘色時達滴定終點 (圖 18-20)，記錄末體積 V_4 。氫氧化鈉標準溶液滴定體積為末讀數 (V_4) 減去初讀數 (V_3)。

$$V_{\text{NaOH}} = V_4 - V_3 \quad (\text{式 18-9})$$



▲ 圖 18-20 當溶液由紅色變為橘色時達滴定終點

13. 重複步驟 9 ~ 12 (不用再潤洗 20 mL 移液吸管)，得到第二組數據。計算兩次液鹼濃度與平均值。

注意事項

1. 因為濃鹽酸具有極強的揮發性，盛有濃鹽酸的容器打開後氯化氫氣體會揮發，與空氣中的水蒸氣結合產生鹽酸小液滴，使瓶口上方出現酸霧。因此，以 12 M 濃鹽酸配製 0.1 M 鹽酸溶液時，必須戴手套至通風櫥操作。稀釋濃鹽酸時，將取出的濃鹽酸加入已裝有大量水的燒杯中，不可加入空燒杯後再加入水。
2. 稱量瓶使用前必須烘乾，若有水分，藥品易沾黏於瓶中不易倒出。
3. 以滴管吸取液鹼添加至稱量瓶 (或燒杯) 時，小心謹慎勿使溶液滴落在天平上，若有滴落必須馬上清理。添加時，滴管尖端盡量靠近稱量瓶或燒杯底部，以免液鹼噴濺出來。
4. 滴定完成時，若在滴定管尖端有未滴落的液珠 (圖 18-21)，可輕敲滴定管使其滴落於錐形瓶中。
5. 以鹽酸標準溶液滴定液鹼稀釋液時，若滴入鹽酸的量不夠，加熱溶液時會恢復成黃色，且以氫氧化鈉標準溶液逆滴定時，很可能滴入幾滴就達終點，常常令操作同學措手不及， $V_4 - V_3$ 值太小，易造成實驗誤差。所以，最好能刻意使鹽酸標準溶液滴入過量至 2 mL，如此，能得較好的結果，更方便實驗操作。



▲ 圖 18-21 滴定管尖端有未滴落的液珠

18-4 實驗結果



1. 以無水碳酸鈉標定鹽酸溶液

記錄 實驗	$W_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ (g)	V_1 (mL)	V_2 (mL)	$V_{\text{HCl}} = V_2 - V_1$ (mL)	[HCl] (M)	平均值 (M)
第一次						
第二次						

鹽酸濃度計算式

第一次：

第二次：

平均濃度：

2. 以鹽酸標準液測定液鹼的總鹼度 (含逆滴定)

鹽酸標準液經過標定後的濃度：_____M

氫氧化鈉標準液經過標定後的濃度：_____M

	W _{液鹼} (g)	V ₁ (mL)	V ₂ (mL)	V _{HCl} = V ₂ - V ₁ (mL)	V ₃ (mL)	V ₄ (mL)	V _{NaOH} = V ₄ - V ₃ (mL)
第一次							
第二次							

	wt(Na ₂ O%)	平均值 (%)
第一次		
第二次		

氧化鈉重量百分率計算式

第一次：

第二次：

平均氧化鈉重量百分率：

18-5 問題與討論

1. 取 4.5 mL 的 12 M 濃鹽酸配製成 500 mL 溶液，粗配的濃度約為多少 M？
2. 為何在滴定前要加熱煮沸碳酸鈉溶液？
3. 實際標定出的鹽酸溶液濃度與估計值比較，是偏高或偏低？鹽酸溶液濃度的估計值與實測值，差距不小，要如何合理解釋？
4. 標定鹽酸溶液濃度，若以酚酞為指示劑結果會如何？
5. 滴定液鹼試樣時為何鹽酸標準溶液要「過量」後加熱冷卻以氫氧化鈉回滴？
6. 在液鹼中滴入過量鹽酸標準液後，將錐形瓶加熱並冷卻的過程中你會觀察到何種現象？
7. 若本實驗改為測定鹼灰（鹼性固體粉末）中氧化鈉的重量百分率，回答以下兩小題
 - (1) 如果用純無水碳酸鈉當成鹼灰試樣，那麼該試樣中 $\text{wt}\%(\text{Na}_2\text{O})$ 的估計為何？
 - (2) 如果用 80% 的純無水碳酸鈉與 20% 氯化鈉混勻當成鹼灰試樣，則 $\text{wt}\%(\text{Na}_2\text{O})$ 的估計值為何？

生活應用題

液鹼主要成分為氫氧化鈉，由於近代化學工業的發展，液鹼的取得既容易又便宜，常用於製造木漿紙張、紡織品、肥皂及其他清潔劑等。在沒有化學工業的古代，古人是如何製作清潔劑呢？《禮記·內則》中對此有記載：「冠帶垢，和灰請漱；衣裳垢，和灰清浣。」原來古人把稻草燒成灰（主要成分為碳酸鉀）與水混合取得鹼性的液體作為清潔用品啊！

某生欲知自製的草木灰中碳酸鉀的含量，以下是他的實驗方法與過程：

「將草木灰過篩後，精秤 1.000 g 草木灰浸泡溫水配製成 100 mL 溶液取 20 mL 入錐形瓶，甲基橙為指示劑，以 0.1 M 的鹽酸標準液滴定，達終點後刻意滴入過量，鹽酸標準溶液總滴定體積為 21.25 mL，加熱溶液至沸騰後冷卻，滴入甲基橙再以 0.1 M 氫氧化鈉標準液逆滴定，用去氫氧化鈉標準液 1.25 mL。」

已知碳酸鉀為二元鹼，式量為 139 g/mol，某生以此方法算出草木灰中碳酸鉀的重量百分率是多少？

Chapter

19

雙指示劑滴定法

本章綱要

1. 雙指示劑滴定法原理
2. 以雙指示劑滴定法測定試樣中各成分的含量

學習目標

1. 能以雙指示劑滴定法之實驗結果推斷試樣中可能含有的成分。
2. 能以雙指示劑滴定法對含鹼試樣進行定性及定量分析。

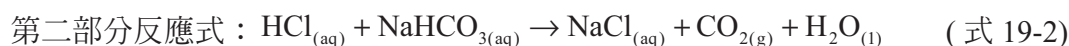
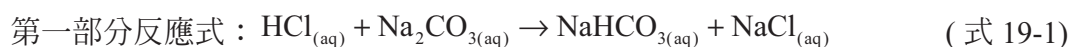
19-1 原理



傳統單指示劑滴定法常用於測定單一物質的含量，如本書第 17 章利用酚酞為指示劑，以氫氧化鈉標準液測定醋酸含量。若待測試樣為混合物質，則可選擇以雙指示劑法來測定物質的含量，如本章以酚酞與甲基橙為指示劑，鹽酸為標準液，測定混合鹼（碳酸鈉與碳酸氫鈉混合物）中各成分含量，又用碳酸鈉與鹽酸反應時會有的反應方程式，選擇兩種指示劑的變化範圍含蓋反應的兩當量點處，可更精確求出各成分含量。

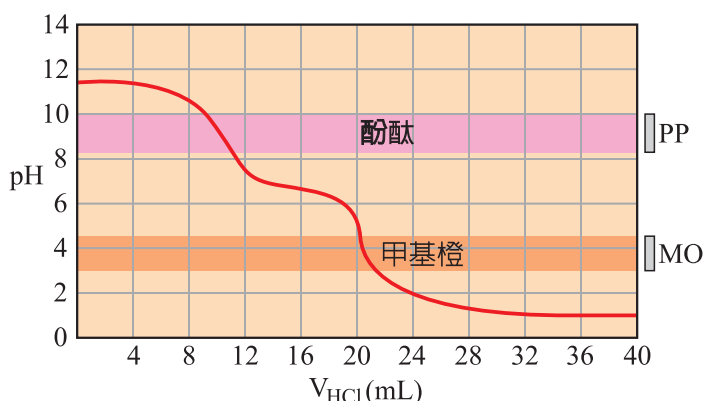
一、鹽酸滴定無水碳酸鈉

將鹽酸加入無水碳酸鈉時，鹽酸與碳酸鈉的反應分為兩部分，由反應式中可知鹽酸與碳酸鈉反應之莫耳數比為 2 : 1。



若以鹽酸滴定無水碳酸鈉時，其滴定曲線如圖 19-1

由圖中可以看出碳酸根溶於水，使水溶液呈鹼性，起始點 pH 值接近 12，用鹽酸滴定，溶液的 pH 值漸減，當達到第一個當量點時，溶液中主要成分為碳酸氫鈉與氯化鈉。圖 19-1 滴定曲線在 pH 12 到 8 間有第一個陡峭的變化，陡峭變化中間點的 pH 值約等於 9，落在酚酞的變色範圍，如以酚酞當指示劑，溶液由紅色變成淡粉紅色，可用來判斷達第一個終點時所需消耗鹽酸的體積（以 V_{pp} 表示）。



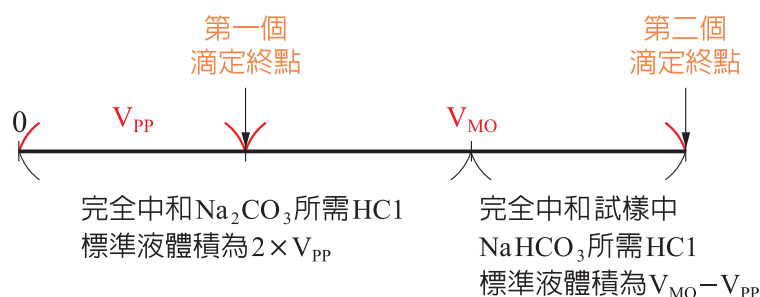
▲ 圖 19-1 鹽酸滴定無水碳酸鈉之滴定曲線

繼續以鹽酸滴定，鹽酸開始中和第一當量點所產生的碳酸氫鈉，當達到第二個當量點時，溶液中主要成分為碳酸（或寫成 CO_2 與 H_2O ），圖 19-1 滴定曲線在 pH 6 到 2 間有第一個陡峭的變化，陡峭變化中間點的 pH 值約等於 4，落在甲基橙的變色範圍，如以甲基橙當指示劑，溶液由黃色變成橘色，可用來判斷達第二個終點時所需消耗鹽酸的體積（以 V_{MO} 表示）。從兩個階段的反應式可知，第一次變色所需鹽酸體積等於第二次變色所需鹽酸體積，即 V_{pp} 等於 V_{MO} ，完全中和碳酸鈉所需鹽酸的體積為 $2V_{\text{pp}}$ 、 $2V_{\text{MO}}$ 或 V_{pp} 加上 V_{MO} 。

註 1：因達第一個當量點時滴定曲線較為平緩，不像強酸及強鹼滴定終點時曲線十分陡峭，由中點判斷達第一當量時所消耗的鹽酸體積誤差較大，再加上人為判斷之因素，例如顏色辨別因人而異，可能使 V_{pp} 與 V_{MO} 在數值上不會完全相等。

二、鹽酸滴定無水碳酸鈉與碳酸氫鈉混合物

將含有無水碳酸鈉和碳酸氫鈉的固體試樣溶解後，以 0.1 M 鹽酸標準酸溶液滴定，當滴定達第一終點記錄 V_{PP} 數值後，繼續以鹽酸滴定时，鹽酸除了中和第一終點時由碳酸鈉所產生的碳酸氫鈉，還要中和試樣中原有的碳酸氫鈉，所以達第二終點時所需鹽酸的體積變多了，即 V_{MO} 大於 V_{PP} ，可用 V_{PP} 與 V_{MO} 求出試樣中碳酸鈉與碳酸氫鈉的重量百分率。



碳酸鈉為二元鹼，碳酸氫鈉為一元鹼。計算時以氫氧根莫耳數等於氫離子莫耳數列式，可分別求出試樣中碳酸鈉與碳酸氫鈉的重量百分率。

列式如下：

碳酸鈉重量百分率計算：

$$\frac{W_{\text{試樣}} \times \text{wt}(\text{Na}_2\text{CO}_3\%) \times 2}{\text{MW}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} = [\text{HCl}] \times \frac{2 \times V_{PP}}{1000} \times 1$$

$$\Rightarrow \text{wt}(\text{Na}_2\text{CO}_3\%) = \frac{[\text{HCl}] \times \frac{2 \times V_{PP}}{1000} \times \frac{1}{2} \times \text{MW}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{W_{\text{試樣}}} \times 100\% \quad (\text{式 19-4})$$

碳酸氫鈉重量百分率計算：

$$\frac{W_{\text{試樣}} \times \text{wt}(\text{NaHCO}_3\%) \times 1}{\text{MW}_{\text{NaHCO}_3}} = [\text{HCl}] \times \frac{(V_{MO} - V_{PP})}{1000} \times 1$$

$$\Rightarrow \text{wt}(\text{NaHCO}_3\%) = \frac{[\text{HCl}] \times \frac{(V_{MO} - V_{PP})}{1000} \times \text{MW}_{\text{NaHCO}_3}}{W_{\text{試樣}}} \times 100\% \quad (\text{式 19-5})$$

$W_{\text{試樣}}$: 碳酸鈉與碳酸氫鈉混合試樣重 (g)

$[\text{HCl}]$: 鹽酸標準液濃度 (M)

$\text{MW}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$: 碳酸鈉式量 = 106.0 (g/mol)

$\text{MW}_{\text{NaHCO}_3}$: 碳酸氫鈉式量 = 84.01 (g/mol)

V_{PP} : 到達第一終點鹽酸標準液的滴定體積 (mL)

V_{MO} : 第一終點至第二滴定終點間鹽酸標準液的滴定體積 (mL)

三、鹽酸滴定無水碳酸鈉、碳酸氫鈉與氫氧化鈉混合物

酸標準溶液的雙指示劑滴定法，不光是用於碳酸鈉、碳酸鈉混合碳酸氫鈉的分析，整體而言，總共有氫氧化鈉、碳酸氫鈉、碳酸鈉、碳酸鈉 + 碳酸氫鈉、氫氧化鈉 + 碳酸鈉等五種單獨試樣或混合試樣的分析。上述五種試料，分別加水配成五種試液，五種試液均先加入酚酞，用鹽酸滴至第一個終點，再加入甲基橙，用鹽酸繼續滴至第二個終點，記下五次實驗的 V_{PP} 與 V_{MO} 。若鹽酸標準液濃度已知，即可以用酚酞及甲基橙作為指示劑時所消耗鹽酸的體積，對上述五種含鹼的試樣進行定性及定量分析 (表 19-1)。

▼ 表 19-1 以鹽酸標準液滴定不同試樣其 V_{PP} 與 V_{MO} 關係與定量公式

試樣中成分	V_{PP} 與 V_{MO} 關係	定量公式 (氫氧根莫耳數 = 氫離子莫耳數)
氫氧化鈉	$V_{PP} \neq 0, V_{MO} = 0$ (酚酞變色時，甲基橙也同時變色，故 $V_{MO} = 0$) (註 2)	$\frac{W_{NaOH}}{MW_{NaOH}} \times 1 = [HCl] \times \frac{V_{PP}}{1000} \times 1$ $W_{NaOH} : NaOH \text{ 重 (g)}$ $MW_{NaOH} : NaOH \text{ 式量} = 40 \text{ g/mol}$
碳酸鈉	$V_{PP} = V_{MO}$	$\frac{W_{Na_2CO_3}}{MW_{Na_2CO_3}} \times 2 = [HCl] \times \frac{V_{PP} + V_{MO} \text{ (註 3)}}{1000} \times 1$
碳酸氫鈉	$V_{PP} = 0, V_{MO} \neq 0$ (其水溶液的 pH $\div 9$ ，滴入酚酞即為紅色或極淡之紅色，故 $V_{PP} = 0$)	$\frac{W_{NaHCO_3}}{MW_{NaHCO_3}} \times 1 = [HCl] \times \frac{V_{MO}}{1000} \times 1$
氫氧化鈉 + 碳酸鈉	$V_{PP} > V_{MO}$ (第一終點前鹽酸除了中和氫氧化鈉還要中和碳酸鈉，所以 V_{PP} 較多)	$\frac{W_{試樣} \times wt(NaOH\%)}{MW_{NaOH}} \times 1 = [HCl] \times \frac{(V_{PP} - V_{MO})}{1000} \times 1$ $\frac{W_{試樣} \times wt(Na_2CO_3\%)}{MW_{Na_2CO_3}} \times 1 = [HCl] \times \frac{V_{MO}}{1000} \times 1$ $W_{試樣} : \text{氫氧化鈉與碳酸鈉混合試樣重 (g)}$
碳酸鈉 + 碳酸氫鈉	$V_{PP} < V_{MO}$ (鹽酸除了中和第一終點時由碳酸鈉所產生的碳酸氫鈉還要中和試樣中原有的碳酸氫鈉所以 V_{MO} 較多)	$\frac{W_{試樣} \times wt(Na_2CO_3\%)}{MW_{Na_2CO_3}} \times 1 = [HCl] \times \frac{V_{PP}}{1000} \times 1$ $\frac{W_{試樣} \times wt(NaHCO_3\%)}{MW_{NaHCO_3}} \times 1 = [HCl] \times \frac{(V_{MO} - V_{PP})}{1000} \times 1$ $W_{試樣} : \text{碳酸鈉與碳酸氫鈉混合試樣重 (g)}$

註 2：以鹽酸滴定氫氧化鈉時，滴定曲線在當量點前後十分陡峭，當酚酞由紅變為無色時，溶液的 pH 值可能已經變得很小 (小於 8 或甚至小於甲基橙的變色範圍)，此時加入甲基橙繼續滴定，會觀察到只滴入 1、2 滴鹽酸後甲基橙就變成橘色的現象，甚至在加入甲基橙時立即呈現橘色，故 V_{MO} 可視為 0。

註 3：滴定碳酸鈉時，因第一個當量點的變化較平緩，所以在體積的判斷上誤差較大，在定性分析上可以利用 V_{PP} 與 V_{MO} 的關係判斷為何種化合物，但在定量方面，應以達第二當量點時所需消耗的鹽酸總體積做計算。

19-2 藥品與器材

1. 藥品

試藥名稱	規格或配製方法	數量 / 組
甲基橙指示劑 (MO)	取 0.1 g 甲基橙溶於 100 mL 的熱蒸餾水中	數毫升
酚酞指示劑 (PP)	取 0.1 g 酚酞溶於 100 mL 95% 酒精中	數毫升
0.1 M 鹽酸標準液	已於實驗 18 中配製、標定得到精確濃度	滴定碳酸鈉與混合試樣各兩次，每組共需約 150 mL
無水碳酸鈉 (Na_2CO_3) 試樣	一級試藥	$0.16 \text{ g/次} \times 2 \text{ 次} = 0.32 \text{ g}$
無水碳酸鈉與碳酸氫鈉的混合物試樣	8 g 碳酸鈉 + 12 g 碳酸氫鈉，共 20 g 混合均勻供全班 20 組使用	$0.2 \text{ g/次} \times 2 \text{ 次} = 0.4 \text{ g}$

2. 器材

器材名稱	規格	數量 / 組
天平	靈敏度 0.0001 g	4 台 (公用)
稱量瓶	10 mL	4 個 (公用)
滴定管	50 mL	1 支
滴定管架	白磁瑯基座	1 支
燒杯	250 mL	1 個
燒杯	100 mL	1 個
量筒	100 mL	1 個
錐形瓶	250 mL	4 個
玻棒	5 mm × 15 cm	1 支
漏斗	直徑 5 cm	2 支
藥匙	塑膠製	4 支 (公用)

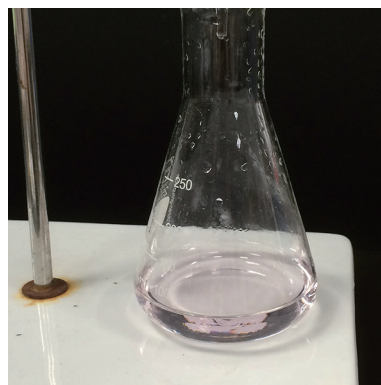
19-3 實驗步驟

鹽酸標準液滴定無水碳酸鈉

1. 用乾淨空稱量瓶，以秤差法精秤約 0.16 g 的碳酸鈉，記錄碳酸鈉重至小數點以下四位，將碳酸鈉轉移至乾淨的錐形瓶中。
2. 加入約 50 mL 蒸餾水於上述的錐形瓶中，搖盪錐形瓶使無水碳酸鈉溶解。加入兩滴酚酞指示劑，溶液呈粉紅色 (圖 19-2)，置於滴定管下準備滴定。
3. 洗淨後的滴定管以鹽酸標準液潤洗後，填入鹽酸標準液至 0.00 刻度並去除氣泡。讀取滴定管刻度並記錄滴定初始體積 V_1 (讀至小數點以下二位)。



▲ 圖 19-2 滴入酚酞後溶液呈粉紅色



▲ 圖 19-3 溶液顏色變為極淡粉紅色 (幾乎無色)

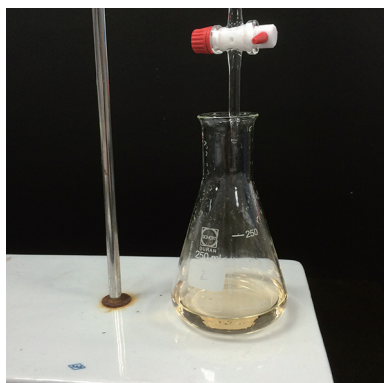
4. 打開活栓，以鹽酸標準液滴定，左手控制滴定液的流出，右手不停的搖動錐形瓶內的溶液，眼睛注意溶液顏色，溶液由粉紅色變為極淡粉紅色時 (幾乎無色) 停止滴定 (圖 19-3)，記錄體積 V_2 ，達第一終點時鹽酸標準液的滴定體積為 V_2 減去 V_1 。

$$V_{pp} = V_2 - V_1$$

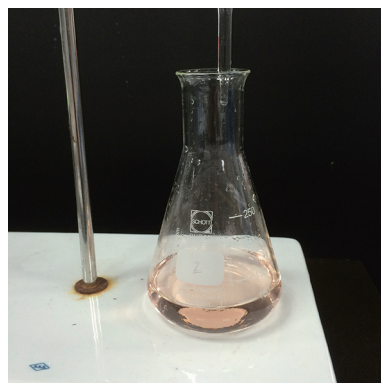
5. 在步驟 4 的錐形瓶中滴入 2 滴甲基橙指示劑，略加搖勻，此時溶液為黃色 (圖 19-4)
6. 打開活栓，用同一支滴定管滴定此黃色溶液。左手控制滴定液的流出，右手不停的搖動錐形瓶內的溶液，眼睛注意溶液顏色，溶液由黃色變為橘色時停止滴定 (圖 19-5)，記錄體積 V_3 ，因前一次的末讀數變為此次的初讀數，所以從第一終點開始至第二終點，鹽酸標準液的滴定體積為 V_3 減去 V_2 。

$$V_{MO} = V_3 - V_2$$

7. 重複步驟 1 ~ 6，得到第二組數據，觀察這兩次實驗結果 V_{MO} 是否約等於 V_{pp} ?



▲ 圖 19-4 再滴入兩滴甲基橙指示劑溶液呈黃色



▲ 圖 19-5 滴定至溶液呈橘色

鹽酸標準液滴定無水碳酸鈉與碳酸氫鈉混合物

8. 用乾淨空稱量瓶，以秤差法精秤約 0.2 g 碳酸鈉與碳酸氫鈉混合物試樣，記錄混合物試樣重至小數點以下四位。後續的操作步驟與鹽酸標準液滴定碳酸鈉相同。
9. 加入約 50 mL 蒸餾水於上述的錐形瓶中，搖盪錐形瓶使試樣溶解。加入兩滴酚酞指示劑，溶液呈粉紅色，置於滴定管下準備滴定。
10. 將鹽酸標準液填入滴定管至 0.00 刻度並去除氣泡。讀取滴定管刻度並記錄滴定初始體積 V_1 (讀至小數點以下二位)。
11. 打開活栓，以鹽酸標準液滴定錐形瓶中的混合物溶液。左手控制滴定液的流出，右手不停的搖動錐形瓶內的溶液，眼睛注意溶液顏色，溶液由粉紅色變為極淡粉紅色時 (幾乎無色) 停止滴定，記錄體積 V_2 ，達第一滴定終點時鹽酸標準液的滴定體積為 V_2 減去 V_1 。

$$V_{pp} = V_2 - V_1$$

12. 在步驟 4 的錐形瓶中滴入 2 滴甲基橙指示劑，略加搖勻，此時溶液為黃色。
13. 打開活栓，用同一支滴定管滴定此黃色溶液。左手控制滴定液的流出，右手不停的搖動錐形瓶內的溶液，眼睛注意溶液顏色，溶液由黃色變為橘色時停止滴定，記錄體積 V_3 ，因前一次的末讀數變為此次的初讀數，所以從第一滴定終點開始至第二滴定終點，鹽酸標準液的滴定體積為 V_3 減去 V_2 。

$$V_{MO} = V_3 - V_2$$

14. 重複步驟 8 ~ 13，得到第二組數據，計算試樣中無水碳酸鈉與碳酸氫鈉之重量百分率。

其他混合試樣

教師可依其他比例配製成固體或溶液形式的混合試樣，供學生精秤固定的量，重複上述實驗步驟，利用 V_{pp} 與 V_{MO} 的關係，進行定性及定量分析，決定試樣的組成及各成分重量百分率。

注意事項

1. 利用滴定管進行容量分析實驗時，滴定要留意，不可使滴定管的刻度低於 50 mL 的刻度，否則無法得知滴入錐形瓶中的滴定液體積有多少。
2. 本次實驗以鹽酸標準液滴定碳酸鈉或碳酸鈉及碳酸氫鈉之混合物，步驟中秤取的量 (秤取碳酸鈉 0.16 g、碳酸鈉及碳酸氫鈉混合試樣 0.2 克) 經過預先估算，會使實驗結果總滴定體積 ($V_3 - V_1$) 小於 50 mL，所以實驗時可以不必在滴定管中補充鹽酸標準液。實驗時，若發現達第一終點記錄 V_2 後，加入甲基橙指示劑繼續滴定，但滴定管讀數快降至 50 mL 刻度時，卻遲遲未達第二終點，此時應該讓滴定管液面停留在 50 mL 後停止滴定，然後在滴定管中補充滴定液，讀取初始刻度 (假設此刻度為 x) 後打開活栓繼續滴定至第二終點，記錄讀數 (假設此刻度為 y)，此滴定體積要併入計算，即 $V_{MO} = (50 - V_2) + (y - x)$ 。

19-4 實驗結果

1. 鹽酸標準液經過標定後的濃度：_____M

鹽酸標準液滴定無水碳酸鈉

	$W_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ (g)	V_1 (mL)	V_2 (mL)	$V_{\text{pp}} = V_2 - V_1$ (mL)	V_3 (mL)	$V_{\text{MO}} = V_3 - V_2$ (mL)
第一次						
第二次						

鹽酸標準液滴定無水碳酸鈉與碳酸氫鈉混合物

	$W_{\text{試樣}}$ (g)	V_1 (mL)	V_2 (mL)	$V_{\text{pp}} = V_2 - V_1$ (mL)	V_3 (mL)	$V_{\text{MO}} = V_3 - V_2$ (mL)
第一次						
第二次						

	wt(Na_2CO_3 %)	平均 wt(Na_2CO_3 %)	wt(NaHCO_3 %)	平均 wt(NaHCO_3 %)
第一次				
第二次				

2. wt% (Na_2CO_3)、wt% (NaHCO_3) 計算式

第一次：

第二次：

平均 wt% (Na_2CO_3)、平均 wt% (NaHCO_3)：

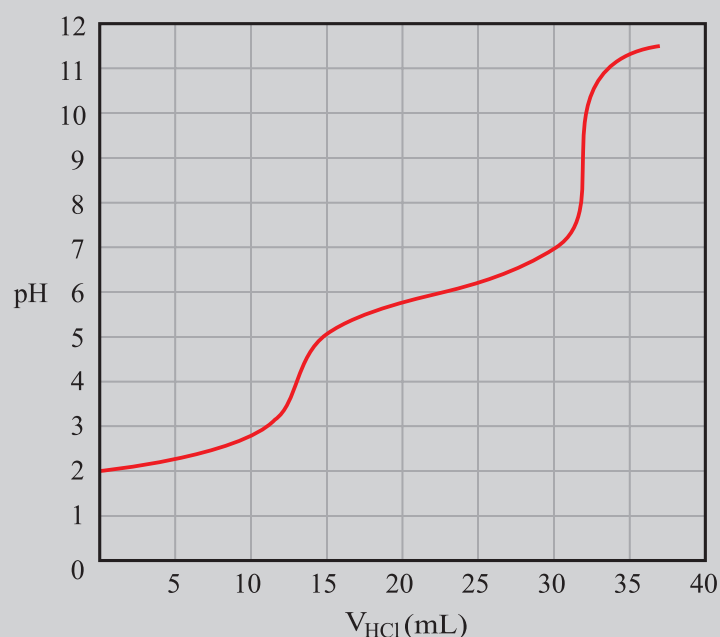
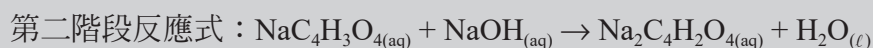
19-5 問題與討論

1. 在鹽酸標準液滴定碳酸鈉實驗數據中，是否觀察到 V_{MO} 不等於 V_{PP} 的情況？試解釋其原因？（提示：可就酚酞與甲基橙本身的酸鹼性、指示劑濃度與滴入量的多寡、終點顏色判斷、操作技巧等多種因素來說明）
2. 滴定達第一終點後，加入甲基橙指示劑進行第二階段滴定时，錐形瓶中的酚酞會不會造成第二終點的干擾？

生活應用題

順丁烯二酸，示性式為 HOOCCHCHCOOH ，是一種二元酸的有機化合物。一般做為黏著劑、樹脂原料、殺蟲劑之穩定劑及潤滑油之保存劑。由於順丁烯二酸有影響人體健康之風險，依法不得添加在食品中。在 2013 年時有不肖廠商為了以更低的成本增加澱粉類食品的 Q 彈感，長期違規使用含有順丁烯二酸的修飾澱粉，導致市售澱粉類食材例如粉圓、芋圓、板條、肉圓、豆花、粉粿及關東煮等遭到汙染，對臺灣食品安全造成嚴重衝擊。

今有一 50 mL 液體試樣，內含順丁烯二酸 ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$) 與順丁烯二酸氫鈉 ($\text{NaC}_4\text{H}_3\text{O}_4$)，某生以 0.1 M 氫氧化鈉標準液滴定此試樣溶液，溶液 pH 對滴定體積的變化如圖所示，圖中可以明顯看出第一當量點與第二當量點的氫氧化鈉標準液滴定體積分別為 13 mL 與 32 mL。溶液中發生的反應如下所示：



▲ 氫氧化鈉滴定試樣溶液之滴定曲線

想一想

1. 實驗時，為決定達第一當量點所需氫氧化鈉標準液的體積，應使用哪一種指示劑？
2. 實驗時，為決定達第二當量點所需氫氧化鈉標準液的體積，應使用哪一種指示劑？
3. 若上述兩種指示劑用於本實驗進行雙指示劑法酸鹼滴定，判斷第二終點時應該會有顏色干擾的問題，為什麼？
4. 利用當量點滴定體積算出液體試樣中順丁烯二酸與順丁烯二酸氫鈉的濃度比。

Chapter

20

酸鹼度計 (pH 計) 的使用與 試樣中的酸性物質含量測定

本章綱要

1. pH 計校正
2. 氫氧化鈉溶液濃度標定
3. 試樣中酸性物質含量測定

學習目標

1. 學習 pH 計之校正與操作技巧。
2. 學習利用 pH 計找出酸鹼滴定終點，並計算試樣中酸性物質含量。

20-1 原理



酸鹼度計即為 pH 計 (pH meter)，用於測量溶液 pH 值的儀器。本章利用 pH 計記錄酸鹼滴定過程中 pH 值的變化，找出滴定終點。傳統利用指示劑的顏色變化來判斷滴定終點，容易因人為因素造成判斷有誤差，如指示劑用量多寡，肉眼對顏色判斷標準不同。利用已校正的 pH 計來判斷滴定終點，可減少人為誤差的發生，更準確的判斷滴定終點。

本實驗分為三部分，第一部分為 pH 計的調整與校正，第二部分以鄰苯二甲酸氫鉀 (KHP) 來標定氫氧化鈉濃度，第三部分利用氫氧化鈉滴定酸試樣，以 pH 計測定滴定過程中 pH 值的變化，判斷滴定終點，求出試樣中酸性物質 (KHP) 含量。

由酸鹼滴定曲線可知，滴定終點附近 pH 值變化劇烈，可由曲線中的陡直區間中點 (亦即反曲點) 判斷滴定終點的位置，本實驗利用在一定體積的氫氧化鈉中，溶液酸鹼度的變化量 ($\Delta\text{pH}/\Delta V$; pH 值變化 / 氫氧化鈉滴定體積) 來判斷滴定終點，隨著滴定的進行，越接近滴定終點，滴定曲線就會越接近陡直區， $\Delta\text{pH}/\Delta V$ 值也越大，當滴定接近終點時，控制氫氧化鈉每次的滴定體積不超過 0.2 mL，待 pH 值穩定後記錄數值，計算並找出 $\Delta\text{pH}/\Delta V$ 最大值，其對應之氫氧化鈉滴定體積，即為滴定終點。

本實驗秤取約 1.5 g 試樣，以去離子水溶解並稀釋至 100 mL，取出 20 mL 加入錐形瓶，以氫氧化鈉溶液滴定，找出滴定終點。因鄰苯二甲酸氫鉀為單質子酸，與氫氧化鈉反應時化學計量比為 1 : 1，可利用滴定達當量點時，氫離子莫耳數等於氫氧根莫耳數，計算試樣中鄰苯二甲酸氫鉀的重量百分率，計算式如下：

$$\frac{W_{\text{試樣}} \times \text{wt}\% (\text{KHP})}{\text{MW}_{\text{KHP}}} \times \frac{20 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} = [\text{NaOH}] \times \frac{V_{\text{NaOH}}}{1000} \quad (\text{式 20-1})$$

$$\text{wt}\% (\text{KHP}) = [\text{NaOH}] \times \frac{V_{\text{NaOH}}}{1000} \times \text{MW}_{\text{KHP}} \times \frac{1}{W_{\text{試樣}}} \times \frac{100 \text{ mL}}{20 \text{ mL}} \times 100\% \quad (\text{式 20-2})$$

$W_{\text{試樣}}$ ：試樣重量 (g)

$\text{wt}\% (\text{KHP})$ ：試樣中鄰苯二甲酸氫鉀的重量百分率 (%)

MW_{KHP} ：鄰苯二甲酸氫鉀分子量 (g/mol)

V_{NaOH} ：氫氧化鈉滴定體積 (mL)

20-2 藥品與器材

1. 藥品

試藥名稱	規格或配製方法	數量 / 組
鄰苯二甲酸氫鉀 (KHP)	一級試藥	0.2 g
氫氧化鈉溶液	2 g 氫氧化鈉溶於去離子水配成 1 L 溶液	100 mL
酚酞指示劑	0.1 g 酚酞溶於 100 mL 95% 乙醇中	數毫升
3 M 氯化鉀溶液	3.37 g 氯化鉀溶於去離子水配成 500 mL 溶液	視情況補充
試樣	含鄰苯二甲酸氫鉀的試樣混合物	1.5 g

2. 器材

器材名稱	規格	數量 / 組
pH 計	附電極、緩衝液 (pH = 4.0 , pH = 7.0)	1 套
天平	靈敏度 0.0001 g	4 台 (公用)
稱量瓶	10 mL	4 個 (公用)
容量瓶	100 mL	1 個
移液吸管	20 mL	1 支
安全吸球	橡膠製	1 個
燒杯	250 mL	2 個
燒杯	100 mL	1 個
錐形瓶	250 mL	2 個
滴定管	50 mL	1 支
滴定管架	白磁瑯基座	1 支
量筒	100 mL	1 個
玻棒	5 mm × 15 cm	1 支
漏斗	直徑 5 cm	2 支
藥匙	塑膠製	4 支 (公用)
磁攪拌器	附攪拌子	1 台
溫度計	0 ~ 100°C	1 支

20-3 實驗步驟

pH 計校正

1. 將 pH 計 (圖 20-1) 接上電源，進行暖機。



▲圖 20-1 pH 計

2. 以溫度計量測緩衝液溫度 (圖 20-2)，並調整面板上的 TEMP 至溫度計量測之溫度值 (圖 20-3)。



▲圖 20-2 量測溫度



▲圖 20-3 調整溫度

3. 利用去離子水沖洗電極 (圖 20-4) 並以拭鏡紙擦拭電極上的水分 (圖 20-5)。

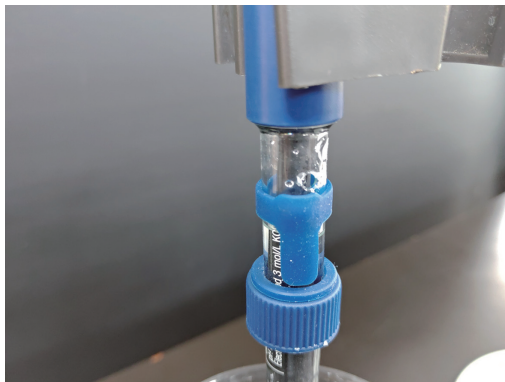


▲圖 20-4 沖洗電極



▲圖 20-5 擦拭電極

4. 將電極上方透氣孔打開 (圖 20-6)。



▲ 圖 20-6 打開透氣孔

5. 將電極浸入 pH = 7.0 的緩衝溶液 (緩衝液 1) 中，調整 CALIB 至螢幕顯示之 pH 值與緩衝液於該溫度下對應之 pH 值相同 (圖 20-7)。



▲ 圖 20-7 調整 CALIB 至相對應 pH 值

6. 以去離子水沖洗電極並以拭鏡紙吸乾電極上水分。
7. 將電極浸入 pH = 4.0 的緩衝溶液 (緩衝液 2) 中，調整 SLOPE 至螢幕顯示之 pH 值與緩衝液於該溫度下對應之 pH 值相同 (圖 20-8)。
8. 校正完畢，以去離子水清洗電極，並將電極浸於去離子水中備用 (圖 20-9)。



▲ 圖 20-8 調整 SLOPE 至相對應 pH 值



▲ 圖 20-9 電極浸於去離子水中備用

氫氧化鈉溶液濃度標定

9. 以稱量瓶精秤約 0.2 g 鄰苯二甲酸氫鉀置於 250 mL 錐形瓶中，並記錄鄰苯二甲酸氫鉀重 W_{KHP} ，以 50 mL 去離子水溶解，加入 2 滴酚酞作為指示劑，以氫氧化鈉溶液滴定，記錄滴定初讀數 V_1 與終讀數 V_2 ，計算氫氧化鈉溶液濃度。

試樣中酸性物質 (KHP) 含量測定

10. 以稱量瓶精秤約 1.5 g 試樣置於 100 mL 燒杯中，並記錄試樣重 $W_{\text{試樣}}$ ，加入約 50 mL 去離子水將試樣溶解，將燒杯內的溶液轉移到 100 mL 的容量瓶中，加水定量到刻度，蓋上瓶蓋，搖盪使溶液均勻混合。
11. 以移液吸管吸取 20 mL 步驟 10 容量瓶中之溶液，加入錐形瓶中。加入約 30 mL 去離子水，並加入 2 滴酚酞作為指示劑，以氫氧化鈉溶液滴定至溶液呈淡紅色即為滴定終點 (圖 20-10)，記錄滴定初讀數 V_3 與終讀數 V_4 ，利用滴定體積 ($V_{\text{pp}} = V_4 - V_3$) 計算試樣中酸性物質 (KHP) 含量。
12. 以移液吸管吸取 20 mL 步驟 10 容量瓶中之溶液，加入 250 mL 燒杯中，加入去離子水至總體積約為 100 mL，放入磁石，並將燒杯放於電磁攪拌器上。
13. 將 pH 計的電極浸泡於燒杯的溶液中，調整磁石至適當轉速，並備妥滴定裝置 (圖 20-11)，記錄此時溶液 pH 值。
14. 以氫氧化鈉溶液滴定，先加入一定量的氫氧化鈉標準液，使溶液接近滴定終點。由步驟 11 所得之實驗數據 (V_{pp})，扣掉 1.5 mL，計算出所需加入氫氧化鈉標準液之體積，將該體積之液體加入燒杯中，待 pH 值穩定，記錄 pH 值。
15. 繼續滴定，每滴入 0.2 mL 記錄一次 pH 值，找出 pH 值變化最大時的滴定體積，在此滴定體積後，繼續滴定，並再記錄 5 點 pH 值，最終滴定體積為此滴定體積的 1.4 ~ 1.6 倍。
16. 計算終點前後各 5 點之 $\Delta\text{pH}/\Delta V$ 值，找出 $\Delta\text{pH}/\Delta V$ 之最大值與終點滴定體積，計算試樣中酸性物質 (KHP) 含量。
17. 比較兩種方法所得試樣中酸性物質 (KHP) 含量。計算平均值與相對差異。
18. pH 計電極使用完畢後應放入裝有 3 M 氯化鉀水溶液的保護套中，並將上方透氣孔關閉以保護電極 (圖 20-12)。



▲ 圖 20-10 淡紅色滴定終點



▲ 圖 20-11 滴定裝置



▲ 圖 20-12 電極關閉氣孔並套上保護套

20-4 實驗結果

1. 氫氧化鈉溶液濃度標定

$$W_{\text{KHP}} = \text{_____ g}$$

$$V_1 = \text{_____ mL} \quad V_2 = \text{_____ mL} \quad V_2 - V_1 = \text{_____ mL}$$

$$[\text{NaOH}] = \text{_____ M}$$

氫氧化鈉濃度計算式：

2. 試樣中酸性物質 (KHP) 含量測定

$$W_{\text{試樣}} = \text{_____ g} \quad \text{配製體積} = \text{_____ mL}$$

(1) 指示劑法：試樣取樣體積 = _____ mL

$$V_3 = \text{_____ mL} \quad V_4 = \text{_____ mL} \quad V_{PP} = \text{_____ mL}$$

$$\text{試樣中酸性物質 (KHP) 重量百分率} = \text{_____ \%}$$

酸性物質 (KHP) 重量百分率計算式：

(2) pH 計法：試樣取樣體積 = _____ mL

滴定管讀數										
V_{NaOH}										
pH										
V_{NaOH} 平均 (註 1)										
$\Delta \text{pH} / \Delta V$										

滴定管讀數										
V_{NaOH}										
pH										
V_{NaOH} 平均										
$\Delta \text{pH} / \Delta V$										

註 1：因 $\Delta \text{pH} / \Delta V$ 為兩氫氧化鈉滴定體積之間的 pH 值變化，故以兩滴定體積的平均值 (V_{NaOH} 平均) 作為記錄數值。

$\Delta \text{pH} / \Delta V$ 之最大值 = _____ 終點滴定體積 = _____ mL

試樣中酸性物質 (KHP) 重量百分率 = _____ %

酸性物質 (KHP) 重量百分率計算式：

(3) 指示劑法與 pH 計法測定試樣中酸性物質 (KHP) 重量百分率的平均值 = _____ %

平均值計算式：

指示劑法與 pH 計法測定試樣中酸性物質 (KHP) 重量百分率的相對差異 % = _____ %

相對差異計算式：

20-5 問題與討論



1. 本實驗以何種物質標定氫氧化鈉的濃度？指示劑為何？終點前後顏色變化為何？
2. 簡述 pH 計的校正方法。
3. 以 pH 計測定滴定時溶液中 pH 值變化， $\Delta \text{pH} / \Delta V$ 最大值代表何種意義？

Chapter

21

氧化還原滴定法及 測定亞鐵離子含量

本章綱要

1. 氧化還原滴定種類
2. 二鉻酸鉀滴定法
3. 過錳酸鉀滴定法

學習目標

1. 了解氧化還原滴定的定義與反應的敘述。
2. 能配製過錳酸鉀溶液並利用草酸鈉標定，計算出過錳酸鉀溶液的濃度。
3. 了解以二鉻酸鉀滴定法測定試樣中亞鐵離子含量的原理。
4. 能利用過錳酸鉀滴定法測定試樣中亞鐵離子的含量。

21-1 原理

一、氧化還原滴定

氧化還原反應是一種電子轉移的反應，由氧化半反應與還原半反應所組成。氧化 (oxidation) 反應是失去電子或氧化數上升的過程，而還原 (reduction) 反應則是獲得電子或氧化數下降的過程，兩反應必同時相伴發生。其中，可使他物氧化，而本身產生還原反應者，稱之「氧化劑」(oxidant)；可使他物還原，而本身產生氧化反應者，稱之「還原劑」(reductant)。

還原劑的溶液用氧化劑的標準液滴定，或是氧化劑的溶液用還原劑的標準液滴定，這種滴定方法，稱為氧化還原滴定法。利用氧化劑與還原劑得失電子數須相等，由全反應或半反應係數平衡法得反應式係數比 (= 莫耳數比)，如此可藉由已知量的氧化劑 (或還原劑)，以滴定法求得未知還原劑 (或氧化劑) 的濃度。

二、氧化還原滴定法分類

由於氧化劑 (或還原劑) 種類繁多，氧化力 (或還原力) 也各自不同，其化學性質更各異其趣，因此氧化還原滴定法的種類相當多。考慮其電位、終點狀態、指示劑的選擇及反滴定的組合等問題，較常見的氧化還原滴定法有三種：

- (1) 過錳酸鉀滴定法。
- (2) 二鉻酸鉀滴定法。
- (3) 碘滴定法。

測定試樣中亞鐵含量常用二鉻酸鉀滴定法或過錳酸鉀滴定法，以下將分項介紹之。由於二鉻酸鉀具有致癌性，所以本實驗以過錳酸鉀滴定法取代二鉻酸鉀滴定法。

三、以二鉻酸鉀滴定法測定試樣中亞鐵含量

二鉻酸鉀為常見的氧化劑，穩定性好、純度高、價格低，若精秤純度極高的化合物再精確配製成一定體積的溶液，可直接以下方算式計算其濃度，不需標定。

$$[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7] = \frac{W_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{\text{MW}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}} \times \frac{1000}{V} \quad (\text{式 21-1})$$

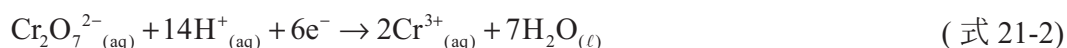
$[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7]$ ：二鉻酸鉀溶液濃度 (M)

$W_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ ：二鉻酸鉀重 (g)

$\text{MW}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ ：二鉻酸鉀式量 = 294.2 g/mol

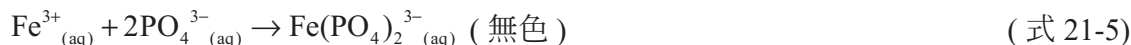
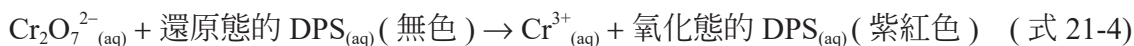
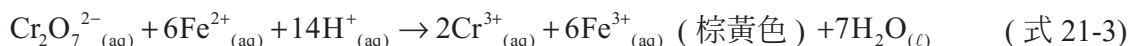
V ：配製的體積 (mL)

二鉻酸鉀氧化力小於過錳酸鉀。二鉻酸鉀在酸性環境中作為氧化劑半反應式如下：



以二鉻酸鉀標準液定量亞鐵離子時，精秤亞鐵試樣，以硫酸溶解成亞鐵離子後，加 85% 磷酸再加入 DPS(Diphenylamine-4-sulfonate，二苯胺 - 4 - 磺酸鹽) 作為指示劑，溶液呈無色。以二鉻酸鉀標準液於酸性環境中滴定至終點，二鉻酸根反應產生鉻離子，亞鐵離子則被氧化產生鐵離子。達滴定終點時，過量的一滴二鉻酸鉀溶液會與 DPS 反應，還原態的 DPS 被氧化成氧化態

的 DPS，呈紫紅色。由於接近當量點時，大量的鐵離子（棕黃色），會干擾 DPS 終點的紫紅色，故加入磷酸使鐵離子形成無色安定的 $\text{Fe}(\text{PO}_4)_2^{3-}$ 錯離子。



註 1： Cr^{3+} 在硫酸溶液中以 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SO}_4)^+$ 綠色錯離子形式存在。

由反應式知二鉻酸鉀與亞鐵離子的莫耳數比為 1：6，二鉻酸鉀莫耳數 = 亞鐵離子莫耳數 $\times \frac{1}{6}$ ，可求出試樣中亞鐵離子之含量 (wt%)。

$$[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7] \times \frac{V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{1000} = \frac{W_{\text{Fe}}}{\text{MW}_{\text{Fe}}} \times \frac{1}{6} \quad (\text{式 21-6})$$

$$\text{wt\%}(\text{Fe}) = \frac{[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7] \times \frac{V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{1000} \times 6 \times \text{MW}_{\text{Fe}}}{W_{\text{試樣}}} \times 100\% \quad (\text{式 21-7})$$

$[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7]$ ：二鉻酸鉀標準溶液濃度 (M)

$V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ ：二鉻酸鉀標準溶液滴定體積 (mL)

W_{Fe} ：試樣中亞鐵重 (g)

$W_{\text{試樣}}$ ：試樣重 (g)

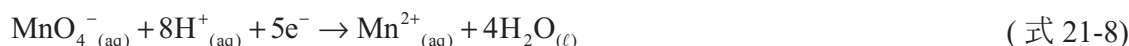
MW_{Fe} ：鐵原子量 = 55.85 (g/mol)

wt%(Fe)：試樣中亞鐵之重量百分率

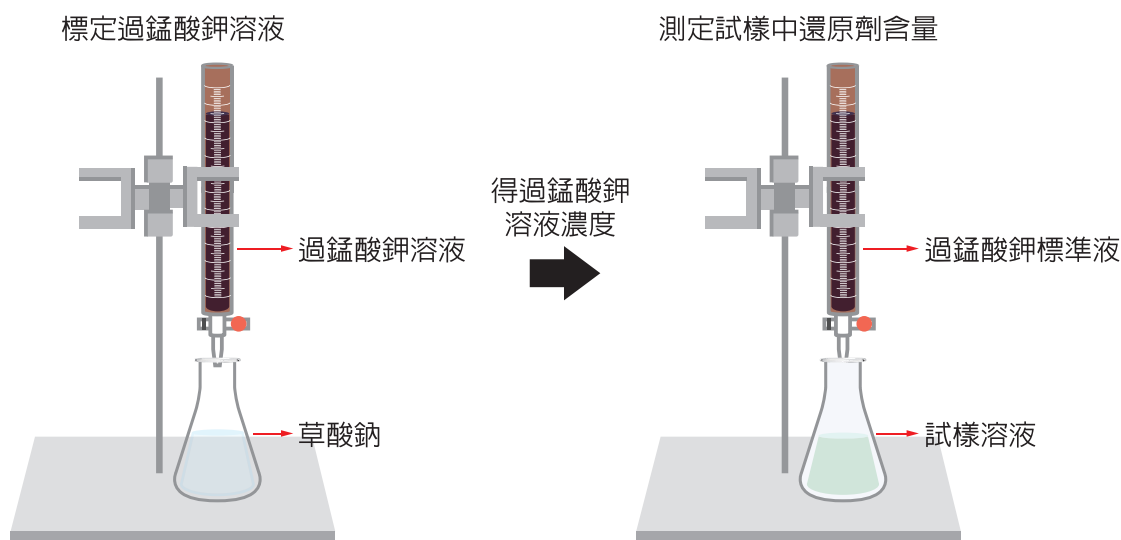
四、以過錳酸鉀滴定法測定試樣中亞鐵含量

鐵礦砂中含有相當豐富的鐵離子，為工業上鐵的重要來源，可利用濃鹽酸將鐵礦砂溶解，產生鐵離子再經氧化還原反應，還原成亞鐵離子，利用過錳酸鉀氧化還原滴定法測定亞鐵離子含量。本章僅利用自行配製的未知試樣，以過錳酸鉀滴定法探討試樣中亞鐵離子含量。

過錳酸鉀滴定法是應用最廣之氧化還原滴定法，過錳酸鉀是很強的氧化劑，在酸性環境中作為氧化劑半反應式如下：



反應生成的錳離子具有催化作用，可使反應加速。過錳酸根為紫色，本身被還原成淡粉紅色的錳離子，滴定終點時溶液中微量過錳酸根使溶液呈淡粉紅色，因明顯的顏色變化，過錳酸鉀滴定法不需另外加指示劑來判斷滴定終點。但是，過錳酸鉀固體通常含有些許雜質且過錳酸鉀溶液照光易分解，通常需以草酸鈉來標定其濃度 (圖 21-1)。



▲ 圖 21-1 過錳酸鉀滴定法檢驗分析流程

本實驗利用草酸鈉標定過錳酸鉀溶液，得到過錳酸鉀溶液濃度後，再利用過錳酸鉀滴定法測定試樣中亞鐵含量。分三個部分說明：

1. 配製 250 mL 0.02 M 過錳酸鉀溶液

將過錳酸鉀的濃度與體積代入濃度計算式中，可算出過錳酸鉀固體約為 0.8 g。

$$[\text{KMnO}_4] = \frac{W_{\text{KMnO}_4}}{\text{MW}_{\text{KMnO}_4}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{250 \text{ mL}} \quad (\text{式 21-9})$$

W_{KMnO_4} ：過錳酸鉀重 (g)

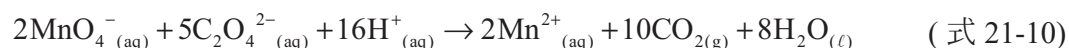
$\text{MW}_{\text{KMnO}_4}$ ：過錳酸鉀式量 = 158 (g/mol)

$[\text{KMnO}_4]$ ：過錳酸鉀溶液濃度 (M) 以 0.02 M 代入

2. 標定過錳酸鉀溶液

精秤約 0.2 g 草酸鈉，以 1 M 硫酸溶液溶解，置於滴定管下方。滴定之前先預估過錳酸鉀標準液的滴定體積 (至個位數即可)，在室溫下先加入 80% 預估的體積 (註 2)，靜置，待溶液澄清後加熱至 60°C 左右 (註 3)，趁熱再繼續以過錳酸鉀溶液滴定至溶液呈粉紅色且 30 秒不褪色即達滴定終點 (註 4)。由反應式可知反應時過錳酸鉀與草酸鈉的莫

耳數比為 2 : 5，利用過錳酸鉀莫耳數 = 草酸鈉莫耳數 $\times \frac{2}{5}$ ，可求過錳酸鉀溶液的濃度。



$$[\text{KMnO}_4] \times \frac{V_{\text{KMnO}_4}}{1000} = \frac{W_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{\text{MW}_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}} \times \frac{2}{5} \quad (\text{式 21-11})$$

$[\text{KMnO}_4]$ ：過錳酸鉀溶液濃度 (M)

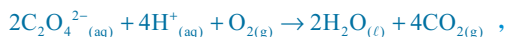
V_{KMnO_4} ：過錳酸鉀溶液滴定體積 (mL)

$W_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ ：草酸鈉重 (g)

$\text{MW}_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ ：草酸鈉式量 = 134 (g/mol)

註 2：過錳酸鉀與草酸鈉初期作用很慢，待有足量錳離子產生，錳離子有催化效應，可使反應迅速進行。

註 3：過錳酸鉀與草酸鈉在室溫時反應極慢，故需加熱以提高反應速率，但溫度太高草酸根會被空氣氧化：

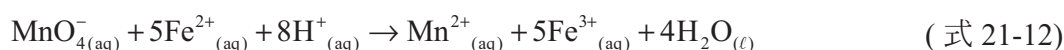


而過錳酸鉀也可能分解： $4\text{MnO}_4^{-(\text{aq})} + 4\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow 4\text{MnO}_{2(\text{s})} + 3\text{O}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ ，故溫度不可超過 90°C 。

註 4：在讀取裝有過錳酸鉀溶液之滴定管上的初讀數、末讀數時，可以讀取液面頂部的刻度。

3. 以過錳酸鉀標準溶液測定試樣中亞鐵含量

精秤亞鐵試樣約 0.6 g，以 50 mL 1 M 硫酸溶解成亞鐵離子後，於酸性環境中，再以過錳酸鉀標準液滴定至終點。由反應式可知過錳酸鉀與亞鐵離子的莫耳數比為 1：5，所以過錳酸鉀莫耳數 = 亞鐵離子莫耳數 $\times \frac{1}{5}$ ，可求試樣中亞鐵之重量百分率 (wt%)。



$$[\text{KMnO}_4] \times \frac{V_{\text{KMnO}_4}}{1000} = \frac{W_{\text{Fe}}}{\text{MW}_{\text{Fe}}} \times \frac{1}{5} \quad (\text{式 21-13})$$

$$\text{wt\%}(\text{Fe}) = \frac{[\text{KMnO}_4] \times \frac{V_{\text{KMnO}_4}}{1000} \times 5 \times \text{MW}_{\text{Fe}}}{W_{\text{試樣}}} \times 100\% \quad (\text{式 21-14})$$

$[\text{KMnO}_4]$ ：過錳酸鉀溶液濃度 (M)

V_{KMnO_4} ：過錳酸鉀標準液滴定體積 (mL)

W_{Fe} ：試樣中亞鐵重 (g)

MW_{Fe} ：鐵原子量 = 55.85 (g/mol)

$W_{\text{試樣}}$ ：試樣重 (g)

wt%(Fe)：試樣中亞鐵的重量百分率 (%)

21-2 藥品與器材

1. 藥品

試藥名稱	規格或配製方法	數量 / 組
過錳酸鉀 (KMnO_4)	紫黑色粉末	0.8 g
無水草酸鈉 ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$)	一級試藥 (Extra pure reagent, EP)； 105°C 烘乾 1 小時以上，烘乾後至於乾燥器中冷卻	0.2 g/ 次 $\times$ 2 次 = 0.4 g
1 M 硫酸	取 56 mL 濃硫酸，稀釋至 1 L	50 mL/ 次 $\times$ 4 次 = 200 mL
亞鐵試樣	將硫酸亞鐵與硫酸鈉依一定比例研磨混合	0.6 g/ 次 $\times$ 2 次 = 1.2 g

2. 器材

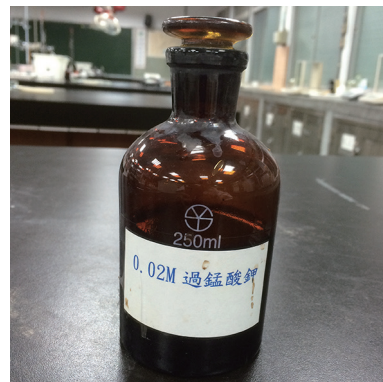
器材名稱	規格	數量 / 組
粗天平	靈敏度 0.01 g	4 台 (公用)
精密天平	靈敏度 0.0001 g	4 台 (公用)
稱量瓶	10 mL	4 個 (公用)
加熱裝置	加熱板	1 個
溫度計	100°C	1 支
褐色滴定管	50 mL	1 支
滴定管架	白琺瑯基座	1 支
燒杯	100 mL	1 個
燒杯	250 mL	1 個
燒杯	500 mL	1 個
量筒	100 mL	1 個
容量瓶	250 mL	1 個
錐形瓶	250 mL	4 個
玻棒	5 mm × 15 cm	1 支
漏斗	直徑 5 cm	2 支
褐色玻璃瓶	250 mL	1 個
藥匙	塑膠製	4 支 (公用)

21-3 實驗步驟

配製 250 mL 0.02 M 過錳酸鉀溶液

1. 粗秤約 0.8 g 的過錳酸鉀，放入 250 mL 的乾淨燒杯中，加入約 100 mL 的蒸餾水攪拌使過錳酸鉀溶解，將溶液倒入乾淨的 250 mL 容量瓶中，再用少許蒸餾水溶解燒杯內未傾出的過錳酸鉀，將溶液再倒入同一容量瓶中 (若有不溶物不可倒入容量瓶中)，並加蒸餾水至量瓶標線，加塞搖成均勻溶液，再將溶液倒出存放於一褐色玻璃瓶供實驗 21、實驗 22 使用 (圖 21-2)(註 5)。

註 5：過錳酸鉀溶液為強氧化劑，易與灰塵、濾紙、橡皮、微生物等有機物作用，受日光照射能使其分解。常夾雜於過錳酸鉀中的二氧化錳也能使其分解而改變濃度。因此過錳酸鉀溶液配製後，若欲得較為接近預期的濃度，需做以下的處理：將配製好的過錳酸鉀溶液加熱 1～2 小時促進過錳酸鉀與有機物的作用，使過錳酸鉀溶液更趨穩定。再用古氏型過濾坩堝 (Gooch Type Filtering Crucible) 或玻璃濾坩堝濾除二氧化錳等雜質，再用褐色瓶盛裝，加蓋儲存於陰暗處。使用時最好可以過濾 (不可以濾紙過濾) 或是盡量取上面的部分使用，而且每一次使用前必須進行標定才能得到過錳酸鉀溶液精確濃度。



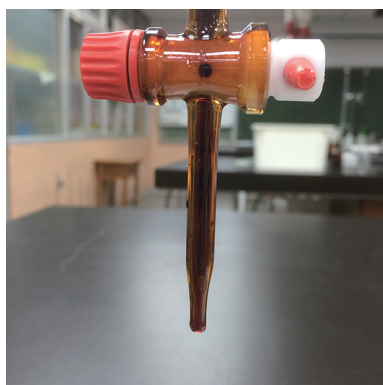
▲ 圖 21-2 以褐色瓶儲存過錳酸鉀溶液

過錳酸鉀溶液的標定

2. 以稱量瓶精秤約 0.2 g 草酸鈉，記錄重量至小數點以下四位，倒入乾淨的 250 mL 錐形瓶中，加入約 50 mL 1 M 硫酸搖晃使草酸鈉全溶 (圖 21-3)。
3. 取一褐色滴定管用水洗淨後以蒸餾水淋洗，再用 5 mL 過錳酸鉀溶液潤洗。將滴定管填滿過錳酸鉀溶液至 0.00 刻度，特別注意滴定管尖端是否有氣泡，若有須將氣泡除去 (圖 21-4)。讀取彎月形頂部刻度並記錄滴定初始體積 V_1 (讀至小數點以下二位) (圖 21-5)。



▲圖 21-3 以稀硫酸溶解草酸鈉成無色溶液



▲圖 21-4 除去尖端氣泡後的樣子



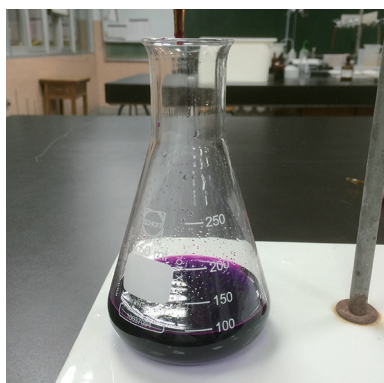
▲圖 21-5 讀取液面最上端的刻度 0.00 mL

4. 先由下方算式預估過錳酸鉀溶液滴定體積 (至個位數即可)，打開滴定管活栓，先將 80% 預估體積一次加入，此時溶液呈現紫色 (圖 21-6)。

$$0.02 \text{ M} \times \frac{V_{\text{KMnO}_4}}{1000} = \frac{W_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} (\text{g})}{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{式量}(=134 \text{ g/mol})} \times \frac{2}{5} \quad (\text{式 21-15})$$

$$V_{\text{KMnO}_4} \div 30 \text{ mL} \xrightarrow{\text{加入的體積}} 30 \text{ mL} \times 80\% = 24 \text{ mL}$$

5. 搖動錐形瓶等溶液變成透明澄清，再將溶液加熱至 60°C 左右 (圖 21-7)，趁熱滴定，滴定时持續搖盪錐形瓶，等滴入之過錳酸鉀完全反應，紫紅色褪為無色後才能繼續滴定，直到溶液呈淡粉紅色，且維持 30 秒不褪色即達滴定終點 (圖 21-8)。



▲圖 21-6 一次加入大量 KMnO_4 溶液後溶液呈紫色



▲圖 21-7 加熱溶液至 60°C 左右



▲圖 21-8 滴定終點溶液成淡粉紅色

- 讀取末讀數 (讀彎月形頂部)，記錄為 V_2 ，過錳酸鉀溶液之滴定體積為 V_2 減去 V_1 。
- 重複步驟 2～6，得到第二組數據，計算兩次過錳酸鉀溶液的體積莫耳濃度與平均值，以平均值表示過錳酸鉀標準液濃度。

以過錳酸鉀標準溶液測定試樣中亞鐵含量

- 以稱量瓶精秤約 0.6 g 的亞鐵試樣 (圖 21-9)，重量記錄至小數點以下四位。將試樣全部移入乾淨的 250 mL 錐形瓶中。加入 50 mL 1 M 硫酸溶液將試樣溶解，溶液呈淡綠色 (圖 21-10)。



▲圖 21-9 亞鐵試樣



▲圖 21-10 試樣用硫酸溶解後溶液呈淡綠色

- 先讀滴定管中過錳酸鉀標準液的初讀數 V_1 ，用過錳酸鉀標準液滴定亞鐵試樣溶液，至溶液呈淡粉紅色 30 秒不褪色 (圖 21-11)，末讀數 V_2 ，過錳酸鉀標準液之滴定體積為 V_2 減去 V_1 。

$$V_{\text{KMnO}_4} = V_2 - V_1 \quad (\text{式 21-16})$$

- 重複步驟 8～9，得到第二組數據，分別計算兩次試樣中亞鐵重量百分率並求出平均值。



▲圖 21-11 滴定試樣溶液終點為淡粉紅色

注意事項

- 亞鐵試樣易被氧化，秤取試樣時注意綠色粉末試樣中是否參雜被氧化的黃色產物 (三價鐵)。
- 以過錳酸鉀標準液滴定亞鐵溶液時，因亞鐵與過錳酸鉀反應速率較草酸鈉快，所以實驗操作時無需加熱。
- 過錳酸鉀為強氧化劑，存放時應與可被氧化的物質隔開存放，其廢液屬於無機重金屬廢液，實驗結束後應確實回收。

21-4 實驗結果



1. 過錳酸鉀溶液的標定

	$W_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ (g)	V_1 (mL)	V_2 (mL)	$V_{\text{KMnO}_4} = V_2 - V_1$ (mL)	$[\text{KMnO}_4]$ (M)	平均值 (M)
第一次						
第二次						

過錳酸鉀溶液濃度計算式

第一次：

第二次：

平均濃度：

2. 以過錳酸鉀標準溶液測定試樣中亞鐵含量

	$W_{\text{試樣}} \text{ (g)}$	$V_1 \text{ (mL)}$	$V_2 \text{ (mL)}$	$V_{\text{KMnO}_4} = V_2 - V_1 \text{ (mL)}$	$W_{\text{Fe}} \text{ (g)}$	$\text{wt\% (Fe)}$	平均值 (%)
第一次							
第二次							

wt% (Fe) 計算式

第一次：

第二次：

wt% (Fe) 平均：

21-5 問題與討論



1. 在配製過錳酸鉀溶液時，為何不可使用濾紙過濾溶液底部之雜質？
2. 過錳酸鉀在酸中滴定草酸鈉時，初期反應很慢原因為何？
3. 以草酸鈉標定過錳酸鉀的過程中，為何溫度須維持在 60°C 左右？如果溫度過高會如何？
4. 過錳酸鉀滴定法為何需在酸性環境中進行？

5. 為什麼用稀硫酸溶液調節溶液酸度而非鹽酸或硝酸？
6. 定量亞鐵離子，過錳酸鉀滴定法與二鉻酸鉀滴定法有何差異？(填入空格)

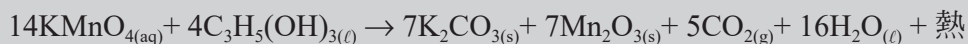
	過錳酸鉀滴定法	二鉻酸鉀滴定法
滴定液是否需要標定？		
是否另外添加指示劑？		
滴定終點顏色變化		

7. 過錳酸鉀與二鉻酸鉀作為氧化還原滴定標準液各有何優缺點？(填入空格)

	過錳酸鉀	二鉻酸鉀
固體純度		
標準液的穩定性？		
兩者相比氧化力何者較大？		
是否能氧化 1 M 鹽酸？ (意即是否可用鹽酸調整溶液酸度？) $E^0(\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-) = 1.36 \text{ V}$		

生活應用題

過錳酸鉀分子式為 KMnO_4 ，外觀為紫色的結晶固體可作為顯色劑，過錳酸鉀強氧化力的性質除了用於氧化還原滴定得到還原性物質含量，亦有消毒殺菌達到淨化水質與淨化空氣的用途。另外，常常見到野外求生急救包裡附有一小袋過錳酸鉀黑色粉末，利用過錳酸鉀與有機物接觸、摩擦、碰撞，產生熱量放出氧引起燃燒的原理，可用於生火，例如過錳酸鉀與甘油反應產生大量的煙霧和紫色的火焰並放出大量的熱：



註：進行此實驗必須在通風櫥裡或在室外進行，並戴上護目鏡、準備滅火器

想一想

- 反應前後錳的氧化數如何變化？
- 為何會產生「紫色的火焰」？
- 本實驗所產生的氣體有二氧化碳與水蒸氣，如何檢驗產生的氣體含有二氧化碳？

This image shows a single sheet of white paper with horizontal blue ruling lines. The lines are evenly spaced and run across the width of the page. There are no margins, text, or other markings on the paper.

Chapter

22

過錳酸鉀滴定法定量 碳酸鈣試樣中之氧化鈣

本章綱要

1. 工業上定量氧化鈣的原因
2. 以過錳酸鉀滴定法定量碳酸鈣試樣中的氧化鈣

學習目標

1. 學習如何以重量分析法中的沉澱法處理試樣、以容量分析法求得未知物之量。
2. 熟悉過錳酸鉀滴定法定量碳酸鈣試樣中氧化鈣之程序。

22-1 原理



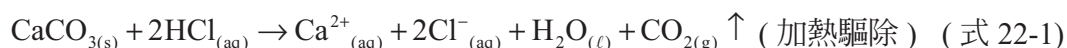
工業上，常利用氧化鈣含量來判斷石灰石品質的優劣，將碳酸鈣強熱至高溫可得性質穩定的氧化鈣，為工業上氧化鈣的主要來源，氧化鈣也是許多物質製備時的原料。

本章介紹利用過錳酸鉀氧化還原滴定法來測定碳酸鈣試樣中氧化鈣含量。過錳酸鉀溶液的配製與標定原理請參閱第 21 章原理部分。

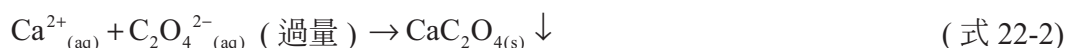
以過錳酸鉀測定碳酸鈣試樣中氧化鈣的含量

碳酸鈣試樣以鹽酸溶解後產生鈣離子 (式 22-1) 稀釋至 100 mL，取其中 25 mL 加熱至沸騰，加入熱的草酸銨溶液生成草酸鈣沉澱 (式 22-2)，再加入甲基紅指示劑，逐滴加入氨水至溶液成黃色，以此方法控制溶液呈微鹼性，使草酸鈣沉澱較完全。過濾分離，草酸鈣沉澱物用稀硫酸溶解，生成具還原性的草酸 (式 22-3)，可用具氧化性的已知濃度過錳酸鉀標準液滴定之 (式 22-4)，再藉由氧化還原反應式計算求得試樣中氧化鈣含量。步驟中的反應式分項說明如下：

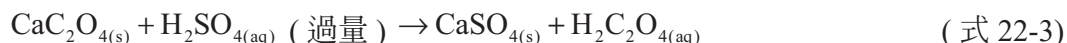
(1) 以鹽酸溶解碳酸鈣試樣產生鈣離子，自 100 mL 試樣溶液中取 25 mL 加熱至沸騰



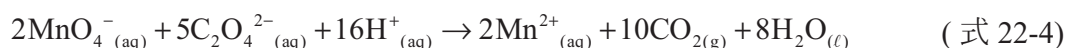
(2) 加入草酸銨，草酸根離子與鈣離子形成草酸鈣沉澱



(3) 加入稀硫酸使草酸鈣沉澱溶解成草酸



(4) 以過錳酸鉀標準液滴定草酸



反應流程如下：



已知氧化鈣莫耳數 = 鈣離子莫耳數，又由式 22-1 ~ 式 22-4 四個反應式可知稀釋過的試樣溶液中：

$$\text{Ca}^{2+} \text{ 莫耳數} = \text{CaC}_2\text{O}_4 \text{ 莫耳數} = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ 莫耳數} = \frac{5}{2} \times \text{KMnO}_4 \text{ 莫耳數}。$$

$$\therefore \text{CaO 莫耳數} = \frac{5}{2} \times \text{KMnO}_4 \text{ 莫耳數}$$

計算時要特別留意：「100 mL 的試樣溶液從中吸取 25 mL 進行後續操作」，即與過錳酸鉀標準液反應的草酸鈣莫耳數，只是來自於試樣溶液中的 $\frac{1}{4}$ 而已，所以回推原始試樣中氧化鈣莫耳數必須乘以 4 倍 ($= \frac{100 \text{ mL}}{25 \text{ mL}}$)。藉由以下算式可求得碳酸鈣試樣中氧化鈣的重量百分率 (CaO%)：

$$\text{氧化鈣莫耳數} = \frac{W_{\text{CaCO}_3 \text{ 試樣}} \times \text{wt}\%(\text{CaO})}{\text{MW}_{\text{CaO}}} = \frac{5}{2} \times [\text{KMnO}_4] \times \frac{V_{\text{KMnO}_4}}{1000} \times \frac{100 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} \quad (\text{式 22-5})$$

$$\text{wt}\%(\text{CaO}) = \frac{W_{\text{CaO}}}{W_{\text{CaCO}_3 \text{ 試樣}}} \times 100\% = \frac{\frac{5}{2} \times [\text{KMnO}_4] \times \frac{V_{\text{KMnO}_4}}{1000} \times \frac{100 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} \times \text{MW}_{\text{CaO}}}{W_{\text{CaCO}_3 \text{ 試樣}}} \times 100\% \quad (\text{式 22-6})$$

[KMnO₄]：過錳酸鉀溶液濃度 (M)

V_{KMnO₄}：過錳酸鉀溶液滴定體積 (mL)

W_{CaO}：試樣中氧化鈣重 (g)

MW_{CaO}：氧化鈣式量 = 56 (g/mol)

W_{CaCO₃ 試樣}：碳酸鈣試樣重 (g)

wt%(CaO)：碳酸鈣試樣中氧化鈣重量百分率 (%)

22-2 藥品與器材

1. 藥品

試藥名稱	規格或配製方法	數量 / 組
0.02 M 過錳酸鉀溶液	已於實驗 21 配製，儲存於褐色玻璃瓶中	120 mL
無水草酸鈉 (Na ₂ C ₂ O ₄)	一級試藥 (Extra pure reagent, EP)；105°C 烘乾 1 小時以上，烘乾後至於乾燥器中冷卻	0.2 g/ 次 × 2 次 = 0.4 g
1 M 硫酸	56 mL 濃硫酸稀釋至 1 L	50 mL/ 次 × 4 次 = 200 mL
12 M 濃鹽酸	一級試藥 (Extra pure reagent, EP)	5 mL
6 M 氨水	40 mL 濃氨水稀釋至 100 mL	30 mL
碳酸鈣試樣	含純碳酸鈣的試樣混合物，保存於乾燥器	0.5 g
6% (W/V) 草酸銨溶液	30 g 草酸銨溶於試劑水中，稀釋至 500 mL	40 mL/ 次 × 2 次 = 80 mL
甲基紅指示劑	0.1 g 甲基紅溶於 100 mL 95% 乙醇中	數毫升

2. 器材

器材名稱	規格	數量 / 組
粗天平	靈敏度 0.01 g	4 台 (公用)
精密天平	靈敏度 0.0001 g	4 台 (公用)
稱量瓶	10 mL	4 個 (公用)
加熱裝置	加熱板	1 個
溫度計	150°C	1 支
褐色滴定管	50 mL	1 支
滴定管架	白琺瑯基座	1 支
燒杯	100 mL	1 個
燒杯	250 mL	2 個
燒杯	500 mL	1 個
量筒	100 mL	1 個
容量瓶	100 mL	1 個
容量瓶	250 mL	1 個
移液吸管	25 mL	1 個
錐形瓶	250 mL	2 個
玻棒	5 mm × 15 cm	1 支
漏斗	直徑 5 cm	1 支
漏斗	直徑 7.5 cm	1 支
錶玻片	直徑 60 mm	1 個
藥匙	塑膠製	4 支 (公用)

22-3 實驗步驟

過錳酸鉀溶液的標定 (同實驗 21)

1. 以稱量瓶精秤約 0.2 g 草酸鈉，記錄重量至小數點以下四位，倒入乾淨的 250 mL 錐形瓶中，加入約 50 mL 1 M 硫酸搖晃使草酸鈉全溶 (圖 22-1)。



▲ 圖 22-1 以稀硫酸溶解草酸鈉成無色溶液

2. 取一褐色滴定管用水洗淨後以蒸餾水淋洗，再用 5 mL 過錳酸鉀溶液潤洗。將滴定管填滿過錳酸鉀溶液至 0.00 刻度，特別要注意滴定管尖端是否有氣泡，若有須將氣泡除去 (圖 22-2)。讀取讀彎月形頂部刻度並記錄滴定初始體積 V_1 (讀至小數點以下二位) (圖 22-3)。



▲ 圖 22-2 除去尖端氣泡後的樣子



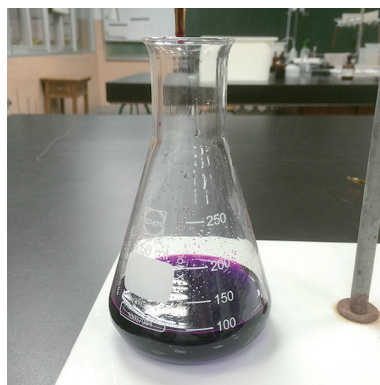
▲ 圖 22-3 讀取液面最上端的刻度 0.00 mL

3. 先由下方算式預估過錳酸鉀溶液滴定體積 (至個位數即可)，打開滴定管活栓，將 80% 預估體積一次加入，此時溶液呈現紫色 (圖 22-4)。

$$0.02\text{M} \times \frac{V_{\text{KMnO}_4} (\text{mL})}{1000} = \frac{W_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} (\text{g})}{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{式量}(134 \text{ g/mol})} \times \frac{2}{5}$$

(式 22-7)

$$V_{\text{KMnO}_4} \div 30 \text{ mL} \xrightarrow{\text{加入的體積}} 30 \text{ mL} \times 80\% = 24 \text{ mL}$$



▲ 圖 22-4 一次加入大量過錳酸鉀溶液後溶液呈紫色

4. 搖動錐形瓶等溶液變成透明澄清，再將溶液加熱至 60°C 左右 (圖 22-5)，趁熱滴定，滴定时持續搖盪錐形瓶，等滴入之過錳酸鉀完全反應，紫紅色褪為無色後才能繼續滴定，直到溶液呈淡粉紅色，且維持 30 秒不褪色即達滴定終點 (圖 22-6)。



▲ 圖 22-5 加熱溶液使至 60°C 左右

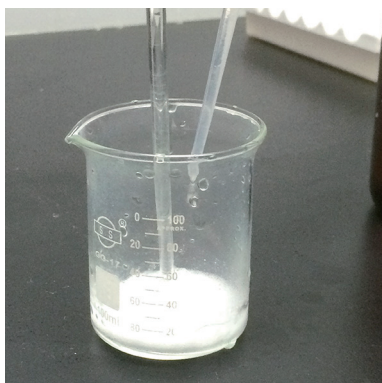


▲ 圖 22-6 滴定終點溶液成淡粉紅色

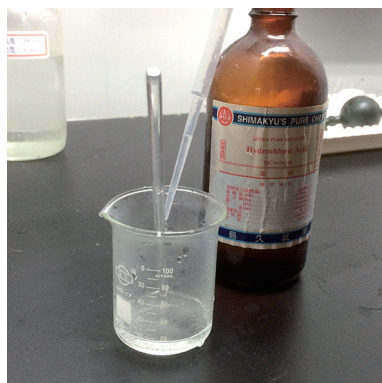
- 讀取末讀數 (讀彎月形頂部)，記錄為 V_2 ，過錳酸鉀溶液之滴定體積為 V_2 減去 V_1 。
- 重複步驟 1 ~ 5，得到第二組數據，計算兩次過錳酸鉀溶液的體積莫耳濃度與平均值，以平均值表示過錳酸鉀標準液濃度。

以過錳酸鉀滴定法定量碳酸鈣試樣中的氧化鈣

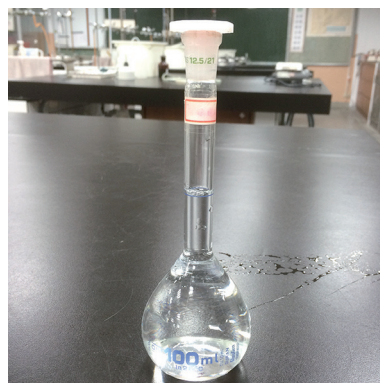
- 以稱量瓶精秤約 0.5 g 的碳酸鈣試樣 (重量記錄至小數點以下四位)，將試樣全部移入乾淨的 250 mL 燒杯中。
- 在含試樣的燒杯中加入約 10 mL 蒸餾水，並以滴管加入約 5 mL 濃鹽酸 (圖 22-7) 待試樣全溶解後溶液呈澄清狀態 (圖 22-8)，倒入 100 mL 容量瓶並潤洗漏斗與燒杯，加蒸餾水至容量瓶標線 (圖 22-9)。



▲ 圖 22-7 以滴管加濃鹽酸入燒杯



▲ 圖 22-8 試樣溶解後溶液呈澄清狀態



▲ 圖 22-9 將溶液移入 100 mL 容量瓶

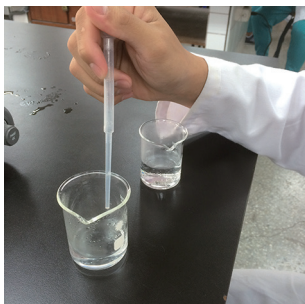
- 取一支乾淨的 25 mL 移液吸管，用蒸餾水及上述試樣溶液潤洗後，吸取 25 mL 試樣溶液加入一個乾淨的 100 mL (或 250 mL) 燒杯中，將燒杯中的試樣溶液加熱至沸騰 (可蓋上錶玻片避免溶液噴濺出)。同時以另一乾淨燒杯裝取 40 mL 6% 草酸銨溶液，並加熱 (約 60°C ，不用沸騰) (圖 22-10)。



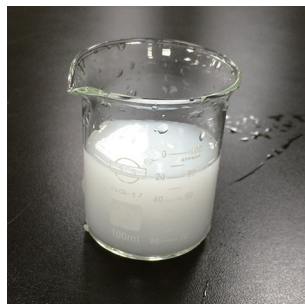
▲ 圖 22-10 將試樣溶液 (右) 加熱至沸騰、草酸銨溶液 (左) 加熱至 60°C

註 1：一組只有一台加熱器時，可在試樣溶液加熱的過程再將草酸銨溶液加熱，如此可控制試樣溶液沸騰而草酸銨溶液不至於沸騰。

10. 以滴管吸取熱的 6% 草酸銨溶液，緩慢、逐滴加入試樣溶液中 (註 2)，一共加入 40 mL 草酸銨溶液 (圖 22-11)，草酸銨作為沉澱劑與試樣中鈣離子產生草酸鈣沉澱。(圖 22-12)。



▲圖 22-11 在試樣溶液中以滴管緩慢、逐滴加入熱的 6% 草酸銨溶液



▲圖 22-12 草酸銨與鈣離子形成白色草酸鈣沉澱

註 2：若直接將 40 mL 草酸銨溶液一次全部加入含鈣離子試樣溶液中或未將兩溶液加熱即混合，會導致產生的草酸鈣沉澱顆粒細小以致難以過濾。

11. 加入 2 滴甲基紅指示劑，以玻棒輕微攪拌，此時草酸鈣沉澱混合液呈紅色 (圖 22-13)，逐滴加入 6 M 氨水直至草酸鈣沉澱混合液呈黃色為止 (圖 22-14)。



▲圖 22-13 草酸鈣沉澱混合液呈紅色



▲圖 22-14 草酸鈣沉澱混合液呈黃色

12. 將抽氣過濾裝置安裝妥當 (水流速度一定，濾紙潤濕且與布氏漏斗瓷孔貼緊)，將草酸鈣沉澱過濾 (圖 22-15)(註 3)，並用 1 mL 6 M 氨水與 30 mL 蒸餾水的混合液當洗滌液，分成多次洗滌布氏漏斗上的沉澱物，並以少量洗滌液將玻棒與燒杯中的殘留沉澱沖至濾紙上。抽濾完畢抽氣過濾裝置瓶 (內有濾液) 與布氏漏斗 (內有沉澱如圖 22-16) 拆開，或者將抽氣過濾瓶側邊接水流抽氣機的管子拔掉，再關水龍頭，捨棄濾液並將抽濾瓶洗淨。



▲圖 22-15 以抽濾裝置過濾草酸鈣沉澱

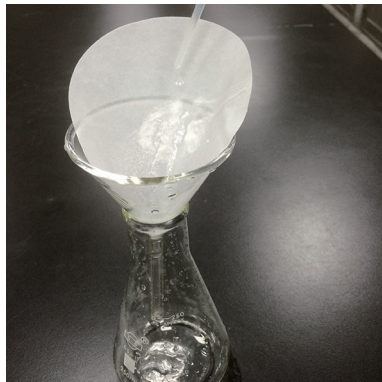


▲圖 22-16 濾紙上有草酸鈣沉澱

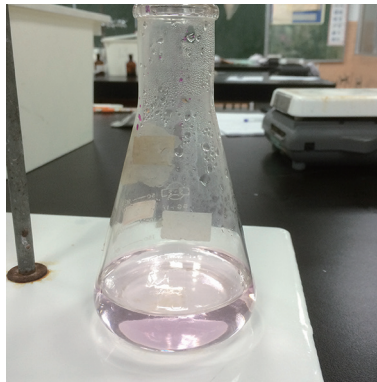
註 3：抽氣過濾時藉由玻璃棒的導引將溶液導入濾紙的中心位置。因需要收集的是固體結晶，可以將燒杯內的溶液與草酸鈣沉澱以玻棒攪攪均勻後，經旋轉、搖動容器，使固體與液體形成均勻懸浮液，快速傾倒入漏斗中。

13. 小心地將濾紙拿出斜放在一大玻璃漏斗中，用 50 mL 1 M 硫酸，分數次輪流交替洗滌、溶解紙上的草酸鈣沉澱，一定要使沉澱完全溶解後，溶液洗入錐形瓶如圖 22-17，並將溶液加熱至約 60°C。
14. 先讀過錳酸鉀標準液的初讀數 V_1 ，用過錳酸鉀標準液滴定此溶液，至溶液呈淡粉紅色 30 秒不褪色 (圖 22-18)，記錄末讀數 V_2 ，過錳酸鉀之滴定體積為 V_2 減去 V_1 。

$$V_{\text{KMnO}_4} = V_2 - V_1 \quad (\text{式 22-8})$$



▲ 圖 22-17 沉澱完全溶解後被洗入錐形瓶



▲ 圖 22-18 滴定終點溶液呈淡粉紅色

15. 重複步驟 9 ~ 14 (不用再潤洗移液吸管)，得到第二組數據。分別計算兩次試樣中氧化鈣重量百分率，以兩次結果的平均值表示氧化鈣的重量百分率。

注意事項

以濃鹽酸溶解碳酸鈣試樣、添加 6 M 氨水至草酸鈣沉澱混合溶液的時候，應在抽風櫥中進行。

22-4 實驗結果



1. 過錳酸鉀溶液的標定

	$W_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \text{ (g)}$	$V_1 \text{ (mL)}$	$V_2 \text{ (mL)}$	$V_{\text{KMnO}_4} = V_2 - V_1 \text{ (mL)}$	$[\text{KMnO}_4] \text{ (M)}$	平均值 (M)
第一次						
第二次						

過錳酸鉀溶液濃度計算式

第一次：

第二次：

平均濃度：

2. 以過錳酸鉀滴定法定量碳酸鈣試樣中的氧化鈣

(1) 碳酸鈣試樣稱重_____g。

(2) 過錳酸鉀標準液滴定數據

	$W_{\text{CaCO}_3 \text{ 試樣}}(\text{g})$	$V_1(\text{mL})$	$V_2(\text{mL})$	$W_{\text{KMnO}_4} = V_2 - V_1(\text{mL})$	$\text{wt}\%(\text{CaO})$	$\text{wt}\%(\text{CaO})$ 平均值
第一次						
第二次						

$\text{wt}\%(\text{CaO})$ 計算式

第一次：

第二次：

wt%(CaO) 平均：

22-5 問題與討論



1. 步驟 10 中強調「以滴管吸取熱的 6% 草酸銨溶液，緩慢、逐滴加入試樣溶液中」，若直接將 40 mL 草酸銨溶液一次全部加入含試樣的溶液中或未將兩溶液加熱即混合是否會影響實驗結果？為什麼？
2. 加入草酸銨使試樣溶液中鈣離子形成草酸鈣沉澱後，為何要加入氨水調整 pH 值？
3. 甲基紅變色範圍與顏色變化為何？

生活應用題

研究指出，蛋殼富含鈣質，經過妥善的加工處理之後可以拿來食用。其實，蛋殼主要成分是碳酸鈣，某生已利用重量分析法 (見上冊) 得知家中常吃的雞蛋蛋殼中鈣含量，請簡述他如何以本容量分析法實驗得知蛋殼中的含鈣量呢？

This image shows a single sheet of white paper with horizontal blue ruling lines. The lines are evenly spaced and run across the width of the page. There are no margins, text, or other markings on the paper.

Chapter

23

試樣中維他命 C 含量測定

本章綱要

1. 碘標準溶液配製
2. 試樣中維他命 C 含量測定

學習目標

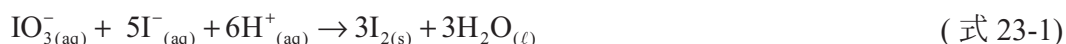
1. 了解碘標準溶液的配製方法。
2. 利用直接碘滴定法以碘標準溶液滴定維他命 C 試樣，計算出試樣中維他命 C 含量。

23-1 原理

根據衛福部建議，一般成人每日建議維他命 C 最低攝取量為 100 mg，對於飲食不均衡的現代人來說，攝取量常不足，因此市面上出現許多種類的維他命 C 錠，補充維他命 C 的不足。本章介紹利用氧化還原反應來測定試樣或錠劑中維他命 C 的重量百分率。

1. 配製碘標準溶液

將適量碘酸鉀 (KIO_3) 與過量碘化鉀 (KI) 混合加水溶解，並加入濃鹽酸將溶液酸化，產生碘，因產生的碘難溶於水，利用碘與過量的碘化鉀反應產生 I_3^- ，增加溶解度，反應式如下：



因碘化鉀過量，碘酸鉀為限量試劑，由式 23-1 可知，反應產生的碘與碘酸鉀的化學計量比為 3 : 1，碘標準溶液濃度計算式如下：

$$[\text{I}_2] = \frac{W_{\text{KIO}_3}}{\text{MW}_{\text{KIO}_3}} \times 3 \times \frac{1000}{V_{\text{I}_2}} \quad (\text{式 23-3})$$

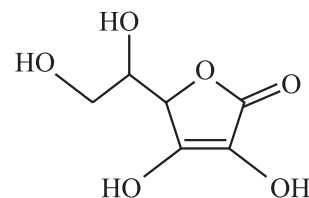
W_{KIO_3} ：碘酸鉀重量 (g)

MW_{KIO_3} ：碘酸鉀式量 (g/mol)

V_{I_2} ：碘溶液配製體積 (mL)

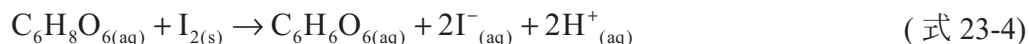
2. 試樣中維他命 C 含量測定

- (1) 維他命 C (Vitamin C) 又稱抗壞血酸，在生物體中是一種抗氧化劑，因本身易氧化，能保護身體免於氧化劑的威脅，過程中維他命 C 作為還原劑，分子式為 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ，結構式如圖 23-1 所示：



▲圖 23-1 維他命 C 結構

- (2) 利用碘標準溶液直接滴定維他命 C 試樣，碘為氧化劑，維他命 C 為還原劑，反應式如式 23-4，以澱粉作為指示劑，並於試樣溶液中加入偏磷酸 (註 1)，滴定達終點時，過量碘溶液與澱粉結合呈現藍黑色 (式 23-5)。



註 1：偏磷酸為防止維他命 C 在酸性的狀況下因銅離子催化而氧化。

本實驗稱取約 0.6 g 維他命 C 試樣，以去離子水溶解並稀釋至 100 mL，取出 20 mL 加入錐形瓶，以碘標準溶液滴定，由式 23-4 可知，達當量點時，維他命 C 與碘進行氧化還原反應的化學計量比為 1 : 1，維他命 C 重量百分率計算式如下：

$$[I_2] \times \frac{V}{1000} = \frac{W_{\text{試樣}} \times \text{wt\% (vitc)}}{MW_{\text{vitc}}} \times \frac{20 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} \quad (\text{式 23-6})$$

$$\text{wt\% (vitc)} = \frac{[I_2] \times \frac{V}{1000} \times MW_{\text{vitc}}}{W_{\text{試樣}}} \times \frac{100 \text{ mL}}{20 \text{ mL}} \times 100\% \quad (\text{式 23-7})$$

V：碘溶液滴定體積 (mL)

MW_{vitc} ：維他命 C 分子量 (g/mol)

$W_{\text{試樣}}$ ：維他命 C 試樣重量 (g)

wt% (vitc)：試樣中維他命 C 重量百分率

23-2 藥品與器材

1. 藥品

試藥名稱	規格或配製方法	數量 / 組
碘酸鉀	一級試藥	0.2 g
碘化鉀	固態粉末	3 g
濃鹽酸	12 M	2 mL
0.5 % 澱粉溶液	稱取約 5 g 可溶性澱粉，加約 10 mL 去離子水拌勻，加入 1000 mL 的沸水，攪拌均勻即可 (澱粉液久置易變質，用新配者為宜)	2 mL
3 % 偏磷酸溶液	取 3 g 偏磷酸加去離子水配成 100 mL	2 mL
維他命 C 試樣	含純維他命 C 的試樣混合物	0.6 g

2. 器材

器材名稱	規格	數量 / 組
天平	靈敏度 0.0001 g	4 台 (公用)
稱量瓶	10 mL	4 個 (公用)
褐色滴定管	50 mL	1 支
滴定管架	白珐瑯基座	1 支
容量瓶	100 mL	1 個
容量瓶	500 mL	1 個
刻度吸量管	5 mL	3 支 (公用)
移液吸管	20 mL	1 支
安全吸球	橡膠製	1 個
燒杯	250 mL	1 個
燒杯	100 mL	1 個
量筒	100 mL	1 個
錐形瓶	250 mL	2 個
玻棒	5 mm × 15 cm	1 支
漏斗	直徑 5 cm	2 支
藥匙	塑膠製	4 支 (公用)

23-3 實驗步驟



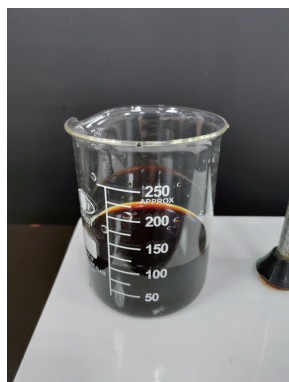
碘標準溶液配製

1. 以稱量瓶精秤約 0.2 g 碘酸鉀置於 250 mL 燒杯中，並記錄碘酸鉀重量 W_{KIO_3} ，再加入約 3 g 碘化鉀，以 100 mL 去離子水將兩固體完全溶解 (圖 23-2)。



▲ 圖 23-2 碘化鉀與碘酸鉀完全溶解

2. 以刻度吸量管吸取 2 mL 濃鹽酸加入步驟 1 之燒杯中 (圖 23-3)，接著將燒杯內的溶液轉移到 250 mL 的容量瓶中，定量到刻度，蓋上瓶蓋，搖盪使溶液均勻混合，此為碘標準溶液 (圖 23-4)。



▲ 圖 23-3 加入濃鹽酸溶液呈深褐色



▲ 圖 23-4 碘標準液

3. 於褐色滴定管中填充碘標準液 (圖 23-5)，記錄滴定初讀數 V_1 。



▲ 圖 23-5 褐色滴定管填充碘標準液

試樣中維他命 C 含量測定

4. 以稱量瓶精秤約 0.6 g 維他命 C 試樣置於 100 mL 燒杯中，並記錄維他命 C 試樣重 $W_{\text{試樣}}$ ，加入約 50 mL 去離子水使試樣溶解，將燒杯內的溶液轉移到 100 mL 的容量瓶中，定量到刻度 (圖 23-6)，蓋上瓶蓋，搖盪使溶液均勻混合。



▲ 圖 23-6 維他命 C 試樣溶液

5. 以移液吸管吸取 20 mL 步驟 4 容量瓶中的溶液，加入錐形瓶中，加入約 30 mL 去離子水，再以刻度吸量管吸取 1 mL 3% 偏磷酸溶液與 1 mL 5% 澱粉溶液加入錐形瓶中 (圖 23-7)。
6. 以碘標準溶液滴定錐形瓶中之維他命 C 試樣，當溶液由無色變為藍黑色時即為滴定終點 (圖 23-8)，記錄滴定終讀數 V_2 。



▲ 圖 23-7 滴定前溶液無色



▲ 圖 23-8 滴定終點溶液為藍黑色

7. 由碘標準溶液滴定體積 V 等於 V_2 減去 V_1 ，求出試樣中維他命 C 含量。
8. 重複步驟 5 ~ 7，求維他命 C 含量之平均值。

23-4 實驗結果



1. 碘標準溶液配製

碘酸鉀重 W_{KIO_3} = _____ g，配製體積 = _____ mL

碘標準溶液濃度 $[I_2]$ =

2. 維他命 C 含量測定

維他命 C 試樣重 $W_{\text{試樣}}$ = _____ g，配製體積 = _____ mL，

取樣體積 = _____ mL

	V_1 (mL)	V_2 (mL)	$V = V_2 - V_1$ (mL)	維他命 C 重量百分率 %	平均 重量百分率 %
第一次					
第二次					

維他命 C 重量百分率計算式

第一次：

第二次：

平均重量百分率：

23-5 問題與討論



1. 請列出碘標準溶液配製的反應式？
2. 爲何不直接用碘來配製碘標準溶液？
3. 本實驗使用何種物質作爲指示劑？終點前後溶液顏色變化又是如何？

生活應用題

某些水果切開後，若不盡快食用，於空氣中久置會發黃，甚至轉爲褐色，試簡述其原因？（註：此現象稱爲「褐變」，可於網路或書籍中查詢相關資料。）

Chapter

24

漂白水的有效氯含量測定

本章綱要

1. 硫代硫酸鈉溶液濃度標定
2. 漂白水的有效氯含量之測定

學習目標

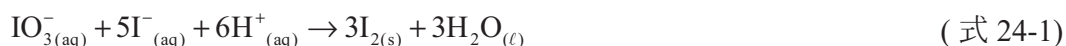
1. 了解硫代硫酸鈉溶液濃度的標定方法。
2. 利用碘間接滴定法測定漂白水的有效氯之含量。

24-1 原理

漂白水在日常生活中常用來作為消毒劑，將家用漂白水經過適當比例加水稀釋後，可有效殺滅環境中的細菌、病毒。本章介紹利用氧化還原滴定法中的碘間接滴定法來測定漂白水中具氧化力物質的含量，漂白水中具氧化力的成分除次氯酸根外，還可能以其它含氯的形式存在，這些含氯的化合物也具有氧化能力，故以測定有效氯 (Cl_2) 來作為漂白水具氧化力成分的標準。

1. 硫代硫酸鈉溶液濃度的標定

稱取約 0.5 g 碘酸鉀，以去離子水溶解並稀釋至 100 mL，取出 20 mL 加入錐形瓶，再加入過量碘化鉀溶液與硫酸，產生的碘以硫代硫酸鈉滴定，碘為氧化劑，硫代硫酸鈉為還原劑，利用澱粉作為指示劑，達滴定終點時顏色由藍黑色變為無色，求出硫代硫酸鈉溶液濃度，反應式如下：



因碘化鉀過量，碘酸鉀為限量試劑，由式 24-1、24-2 可知，反應產生的碘與碘酸鉀的化學計量比為 3 : 1，碘與硫代硫酸鈉反應時的化學計量比為 1 : 2，硫代硫酸鈉溶液濃度計算如下：

$$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] \times \frac{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{1000} = \frac{W_{\text{KIO}_3}}{\text{MW}_{\text{KIO}_3}} \times 3 \times 2 \times \frac{20 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} \quad (\text{式 24-3})$$

$$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = \frac{\frac{W_{\text{KIO}_3}}{\text{MW}_{\text{KIO}_3}} \times 3 \times 2 \times \frac{20 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} \times 1000}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}} \quad (\text{式 24-4})$$

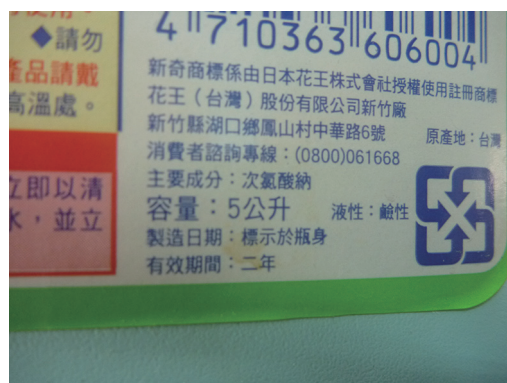
W_{KIO_3} ：碘酸鉀重量 (g)

MW_{KIO_3} ：碘酸鉀式量 (g/mol)

$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ ：硫代硫酸鈉滴定體積 (mL)

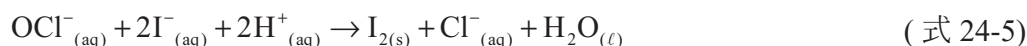
2. 漂白水的有效氯含量之測定

- (1) 漂白水主要有效成分是次氯酸鈉 (NaClO) (圖 24-1)，次氯酸鈉中的次氯酸根 (ClO^-) 為強氧化劑，具有強氧化力，因此具有漂白、消毒與殺菌的效果。



▲ 圖 24-1 漂白水主要有效成分是次氯酸鈉

- (2) 測定漂白水次氯酸根含量常使用碘間接滴定法，先稱取漂白水試樣，加入過量碘化鉀溶液與硫酸，產生的碘以已知濃度的硫代硫酸鈉滴定，利用澱粉作為指示劑，達滴定終點時顏色由藍黑色變為無色，求出漂白水次氯酸根的含量，反應式如下：



本實驗將次氯酸根的含量以有效氯 (Cl_2) 的含量表示，反應式如下：



比較次氯酸根及有效氯與碘離子的反應後可知，次氯酸根的莫耳數等於有效氯的莫耳數，所以計算有效氯時可以利用實驗所得次氯酸根的莫耳數。由式 24-5、24-6 可知，反應產生的碘與次氯酸根的化學計量比為 1：1，碘與硫代硫酸鈉反應時的化學計量比為 1：2。有效氯 (Cl_2) 含量計算式如下：

$$\frac{W_{\text{漂白水}} \times \text{wt}\% (\text{Cl}_2)}{\text{MW}_{\text{Cl}_2}} \times 2 = [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] \times \frac{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{1000} \quad (\text{式 24-9})$$

$$\text{wt}\% (\text{Cl}_2) = \frac{[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] \times \frac{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{1000} \times \frac{1}{2} \times \text{MW}_{\text{Cl}_2}}{W_{\text{漂白水}}} \times 100\% \quad (\text{式 24-10})$$

$W_{\text{漂白水}}$ ：漂白水試樣重量 (g)

$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ ：硫代硫酸鈉滴定體積 (mL)

MW_{Cl_2} ：有效氯分子量 (g/mol)

$\text{wt}\% (\text{Cl}_2)$ ：漂白水有效氯含量 (%)

24-2 藥品與器材

1. 藥品

試藥名稱	規格或配製方法	數量 / 組
碘酸鉀	一級試藥	0.5 g
2 M 碘化鉀溶液	取 332 g 碘化鉀，加去離子水至 1 L	20 mL
2 M 硫酸	取 112 mL 濃硫酸加入約 888 mL 去離子水中	30 mL
0.1 M 硫代硫酸鈉溶液	取 24.8 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 及 0.4 g 氫氧化鈉溶於去離子水，稀釋至 1 L (註 1)	200 mL
0.5% 澱粉溶液	稱取約 5 g 可溶性澱粉，加約 10 mL 去離子水拌勻，加入 1000 mL 的沸水，攪拌均勻即可 (澱粉液久置易變質，用新配者為宜)	4 mL
漂白水試樣	市售含次氯酸鈉漂白水	5 mL

註 1：硫代硫酸鈉於酸性溶液中易發生氧化還原而分解，故配製時加入氫氧化鈉使溶液呈鹼性。

2. 器材

器材名稱	規格	數量 / 組
天平	靈敏度 0.0001 g	4 台 (公用)
稱量瓶	10 mL	4 個 (公用)
滴定管	50 mL	1 支
滴定管架	白磁瑯基座	1 支
容量瓶	100 mL	1 個
刻度吸量管	2 mL	1 支
刻度吸量管	5 mL	1 支
刻度吸量管	10 mL	1 支
移液吸管	20 mL	1 支
安全吸球	橡膠製	1 個
燒杯	100 mL	2 個
量筒	100 mL	1 個
錐形瓶	250 mL	2 個
玻棒	5 mm × 15 cm	1 支
漏斗	直徑 5 cm	2 支
藥匙	塑膠製	4 支 (公用)

24-3 實驗步驟



硫代硫酸鈉溶液濃度的標定

1. 以稱量瓶精秤約 0.5 g 碘酸鉀置於 100 mL 燒杯中，並記錄碘酸鉀重量 W_{KIO_3} ，加入約 60 mL 去離子水溶解，將燒杯內的溶液轉移到 100 mL 的容量瓶中，定量到刻度 (圖 24-2)，蓋上瓶蓋，搖盪使溶液均勻混合。
2. 以移液吸管吸取 20 mL 碘酸鉀溶液至錐形瓶中，加入約 30 mL 去離子水，再以刻度吸量管吸取 5 mL 2 M 碘化鉀溶液與 5 mL 2 M 硫酸加入錐形瓶中，形成褐色碘溶液 (圖 24-3)。



▲ 圖 24-2 碘酸鉀溶液



▲ 圖 24-3 褐色碘溶液

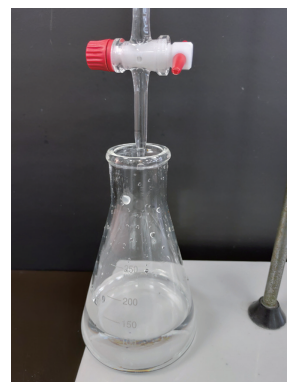
3. 於滴定管中填充硫代硫酸鈉溶液，記錄滴定初讀數 V_1 ，滴定步驟 2 錐形瓶內之溶液，當滴定至溶液顏色呈現淡黃色 (圖 24-4)，在錐形瓶中加入 1 mL 澱粉指示劑，溶液呈現藍黑色 (圖 24-5)，繼續以硫代硫酸鈉滴定至藍黑色消失 (圖 24-6)，記錄滴定終讀數 V_2 。



▲ 圖 24-4 淡黃色溶液



▲ 圖 24-5 藍黑色溶液



▲ 圖 24-6 溶液藍黑色消失

4. 計算硫代硫酸鈉的滴定體積 V 等於 V_2 減去 V_1 。
5. 重複步驟 2 ~ 4，計算硫代硫酸鈉平均濃度。

漂白水的有效氯含量之測定

6. 取一乾淨烘乾的 250 mL 錐形瓶，置於天平內扣除錐形瓶重量，以滴管吸取約 2 mL 漂白水加入錐形瓶內，記錄漂白水試樣重 $W_{\text{漂白水}}$ ，並加入約 50 mL 去離子水。
7. 以刻度吸量管吸取 5 mL 2 M 碘化鉀溶液與 10 mL 2 M 硫酸加入步驟 6 之錐形瓶中，形成褐色碘溶液。
8. 於滴定管中填充硫代硫酸鈉溶液，記錄滴定初讀數 V_3 ，滴定步驟 7 錐形瓶內之溶液，當滴定至溶液顏色呈現淡黃色，再加入 1 mL 澱粉指示劑於錐形瓶中，溶液呈現藍黑色，繼續以硫代硫酸鈉滴定至藍黑色消失，記錄滴定終讀數 V_4 。
9. 由硫代硫酸鈉的滴定體積 V 等於 V_4 減去 V_3 ，求出漂白水的有效氯含量。
10. 重複步驟 6 ~ 9，求漂白水的有效氯含量之平均值。

24-4 實驗結果

1. 硫代硫酸鈉溶液濃度的標定

碘酸鉀重 W_{KIO_3} = _____ g，配製體積 = _____ mL

碘酸鉀溶液取樣體積 = _____ mL

	V_1 (mL)	V_2 (mL)	$V = V_2 - V_1$ (mL)	平均滴定體積 (mL)	硫代硫酸鈉平均濃度 (M)
第一次					
第二次					

硫代硫酸鈉平均濃度計算式 (以平均滴定體積計算) :

2. 漂白水的有效氯含量之測定

	$W_{\text{漂白水}} (\text{g})$	$V_3 (\text{mL})$	$V_4 (\text{mL})$	$V = V_4 - V_3 (\text{mL})$	漂白水中 有效氯含量 %	平均含量 %
第一次						
第二次						

漂白水的有效氯含量計算式 :

第一次 :

第二次 :

平均含量 :

24-5 問題與討論

1. 於碘酸鉀溶液中加入過量碘化鉀溶液與硫酸，產生的碘以硫代硫酸鈉滴定，請列出上述過程的反應式？
2. 請列出次氯酸鈉加入過量碘化鉀溶液與硫酸後的反應式？
3. 本實驗澱粉指示劑為何於滴定至溶液呈淡黃色時再加入？而不於滴定前就先加入？

生活應用題

漂白水是一種強而有效的消毒劑，將市售漂白水經過適當的比例加水稀釋後，可有效殺滅細菌、病毒。試問漂白水中主要的殺菌成分為何？此物質為何具有殺菌效果？

[illegible]

Chapter

25

莫爾法 (Mohr Method) 測定氯離子含量

本章綱要

1. 硝酸銀溶液濃度之標定
2. 試樣中氯離子含量之測定

學習目標

1. 了解何謂沉澱滴定法。
2. 了解如何利用莫爾法測定試樣中氯離子含量。

25-1 原理

1. 沉澱滴定法：以沉澱劑作為標準溶液，滴定未知濃度的試樣溶液，並加入指示劑判斷滴定終點。沉澱劑會先與未知溶液中的離子產生某種顏色的難溶性鹽類沉澱，當未知溶液中的離子幾乎完全與沉澱劑產生沉澱後，續滴的沉澱劑便會與指示劑產生另一不同顏色的錯離子或難溶性鹽類沉澱，此為滴定終點，再由沉澱劑的用量來計算未知溶液中離子的含量。表 25-1 為常見的沉澱滴定法：

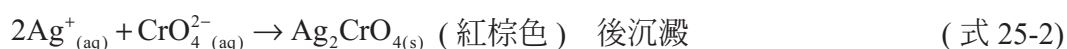
▼ 表 25-1 沉澱滴定法的種類

滴定法種類	試樣	過量處理	標準液	指示劑	終點顏色
直接伏哈德法 (Volhard Method)	Ag^+		KSCN	鐵明礬	血紅色
間接伏哈德法 (Volhard Method)	鹵化物	AgNO_3	KSCN	鐵明礬	血紅色
莫爾法 (Mohr Method)	鹵化物		AgNO_3	K_2CrO_4	紅棕色
法揚士法 (Fajan Method)	氯化物		AgNO_3	二氯螢光黃	粉紅色
法揚士法 (Fajan Method)	Ag^+		NaCl	二氯螢光黃	黃色

本書將介紹利用莫爾法與間接伏哈德法分別來測定試樣中氯離子含量，此兩方法常用於環境監測、水質分析，如水中氯離子含量的分析。莫爾法需在接近中性或弱鹼性的環境中進行，當溶液鹼性太強時，沉澱劑硝酸銀易生成氫氧化銀 (AgOH) 或氧化銀 (Ag_2O) 沉澱，若為酸性溶液，指示劑鉻酸根易轉變為二鉻酸根，造成終點判斷產生誤差。間接伏哈德法則需要在偏酸性環境中進行，以防止鐵明礬指示劑產生氫氧化鐵沉澱，也能避免硝酸銀生成氫氧化銀或氧化銀沉澱。

本章介紹以莫爾法測定試樣中氯離子含量。

2. 本實驗所使用的沉澱劑為硝酸銀 (AgNO_3) 溶液，利用莫爾法測定試樣中氯離子含量。在含氯離子的試樣溶液中，加入少量鉻酸鉀 (K_2CrO_4) 作為指示劑，以硝酸銀溶液滴定，滴定初期，氯離子與銀離子先產生白色氯化銀沉澱，當試樣溶液中的氯離子幾乎完全與銀離子產生沉澱後，續滴的銀離子便會與指示劑 (CrO_4^{2-}) 產生紅棕色的鉻酸銀沉澱，此為滴定終點，反應式如下：



因氯化銀之 $K_{\text{sp}} = 1.8 \times 10^{-10}$ ，鉻酸銀之 $K_{\text{sp}} = 9.0 \times 10^{-12}$ ，故先產生氯化銀沉澱，後產生鉻酸銀沉澱，而當產生紅棕色的鉻酸銀沉澱時，溶液中氯離子的量非常低，可忽略不計，反應的氯離子和銀離子莫耳數比為 1：1，試樣中氯離子含量計算式如下：

$$\frac{W_{\text{試樣}} \times \text{wt}\%(\text{Cl}^-)}{\text{MW}_{\text{Cl}^-}} = [\text{AgNO}_3] \times \frac{V_{\text{AgNO}_3}}{1000} \quad (\text{式 25-3})$$

$$\text{wt}\%(\text{Cl}^-) = \frac{[\text{AgNO}_3] \times \frac{V_{\text{AgNO}_3}}{1000} \times \text{MW}_{\text{Cl}^-}}{W_{\text{試樣}}} \times 100\% \quad (\text{式 25-4})$$

V_{AgNO_3} ：硝酸銀滴定體積 (mL) (需扣除空白實驗中的 $V_{\text{空白}}$)

MW_{Cl^-} ：氯原子量 (g/mol)

$W_{\text{試樣}}$ ：含氯離子試樣重量 (g)

$\text{wt}\%(\text{Cl}^-)$ ：試樣中氯離子含量 (%)

3. 硝酸銀溶液的標定：標定方法亦利用莫爾法，以氯化鈉標定硝酸銀溶液的濃度。將純氯化鈉溶於適量去離子水，加入鉻酸鉀為指示劑，用待標定的硝酸銀溶液滴定，滴定初期，先產生白色氯化銀沉澱，當產生紅棕色的鉻酸銀沉澱時，為滴定終點，計算硝酸銀溶液濃度，反應式與原理 2 相同，硝酸銀溶液濃度計算式如下：

$$\frac{W_{\text{NaCl}}}{\text{MW}_{\text{NaCl}}} = [\text{AgNO}_3] \times \frac{V_{\text{AgNO}_3}}{1000} \quad (\text{式 25-5})$$

$$[\text{AgNO}_3] = \frac{\frac{W_{\text{NaCl}}}{\text{MW}_{\text{NaCl}}} \times 1000}{V_{\text{AgNO}_3}} \quad (\text{式 25-6})$$

W_{NaCl} ：氯化鈉重量 (g)

MW_{NaCl} ：氯化鈉式量 (g/mol)

V_{AgNO_3} ：硝酸銀滴定體積 (mL) (需扣除空白實驗中的 $V_{\text{空白}}$)

註 1：硝酸銀可購得極純品，精確稱量再精確配製成一定體積的均勻溶液，可以不須標定，直接計算硝酸銀的濃度。
硝酸銀溶液受光照射，易還原成銀，因此配製後的硝酸銀溶液應以褐色瓶盛裝並儲存於陰暗處。

25-2 藥品與器材

1. 藥品

試藥名稱	規格或配製方法	數量 / 組
氯化鈉	一級試藥	0.25 g
硝酸銀溶液	取 10.2 g 硝酸銀，加去離子水至 1 L (硝酸銀溶液需儲存於褐色瓶，並放於陰暗處)	100 mL
5% 鉻酸鉀溶液	取 5 g 鉻酸鉀溶於 95 mL 去離子水中	5 mL
含氯離子試樣	含氯化鉀的試樣混合物	0.4 g

註 2：此硝酸銀溶液於第 26 章也需使用，請儲存於褐色瓶，並放於陰暗處。

2. 器材

器材名稱	規格	數量 / 組
天平	靈敏度 0.0001 g	4 台 (公用)
稱量瓶	10 mL	4 個 (公用)
褐色滴定管	50 mL	1 支
滴定管架	白砵瑯基座	1 支
容量瓶	100 mL	1 個
移液吸管	20 mL	1 支
安全吸球	橡膠製	1 個
燒杯	100 mL	1 個
燒杯	250 mL	1 個
量筒	100 mL	1 個
錐形瓶	250 mL	2 個
玻棒	5 mm × 15 cm	1 支
漏斗	直徑 5 cm	2 支
藥匙	塑膠製	4 支 (公用)

25-3 實驗步驟

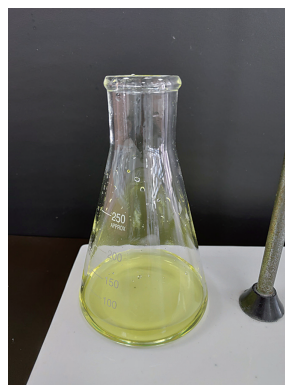


硝酸銀溶液濃度的標定

1. 以稱量瓶精秤約 0.25 g 氯化鈉置於 100 mL 燒杯中，並記錄氯化鈉重量 W_{NaCl} ，加入約 60 mL 去離子水溶解，接著將燒杯內的溶液移轉到 100 mL 的容量瓶中，定量到刻度 (圖 25-1)，蓋上瓶蓋，搖盪使溶液均勻混合。
2. 以移液吸管吸取 20 mL 氯化鈉溶液至錐形瓶中，加入約 30 mL 去離子水，再加入 1 mL 5% 鉻酸鉀溶液作為指示劑，溶液呈淡黃色 (圖 25-2)。

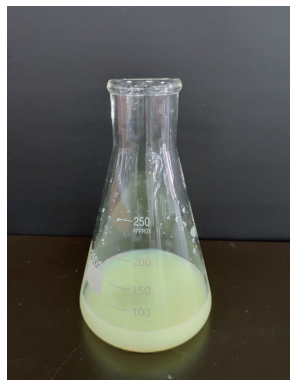


▲ 圖 25-1 氯化鈉標準液

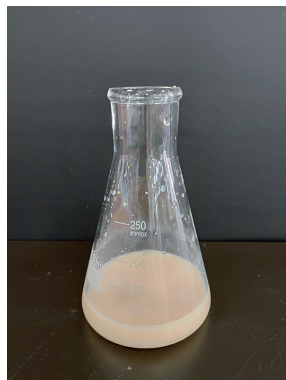


▲ 圖 25-2 淡黃色溶液

3. 於褐色滴定管中填充硝酸銀溶液，記錄滴定初讀數 V_1 ，滴定步驟 2 錐形瓶內之溶液，滴定初期，先產生白色氯化銀沉澱 (圖 25-3)，當產生紅棕色的鉻酸銀沉澱時 (圖 25-4)，即為滴定終點，記錄滴定終讀數 V_2 。



▲ 圖 25-3 產生氯化銀沉澱



▲ 圖 25-4 產生紅棕色鉻酸銀沉澱

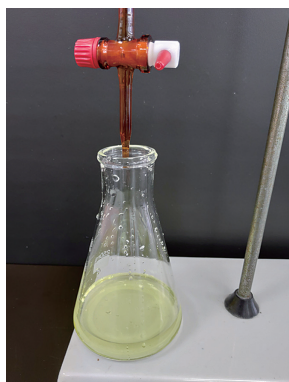
4. 由硝酸銀的滴定體積 V 等於 V_2 減去 V_1 和 $V_{\text{空白}}$ ($V_{\text{空白}}$ 由步驟 10 求得)，求出硝酸銀濃度。
5. 重複 2 ~ 4，求出硝酸銀濃度的平均值。

試樣中氯含量之測定

6. 以稱量瓶精秤約 0.2 g 含氯試樣置於錐形瓶中，並記錄試樣重量 $W_{\text{試樣}}$ ，加入約 50 mL 去離子水溶解。於錐形瓶中加入 1 mL 5% 的鉻酸鉀指示劑。
7. 於滴定管中填充硝酸銀溶液，記錄滴定初讀數 V_3 ，滴定步驟 6 錐形瓶內之溶液，滴定初期，先產生氯化銀沉澱，當產生紅棕色的鉻酸銀沉澱時，即為滴定終點，記錄滴定終讀數 V_4 。
8. 由硝酸銀的滴定體積 V 等於 V_4 減去 V_3 和 $V_{\text{空白}}$ ($V_{\text{空白}}$ 由步驟 10 求得)，求出試樣中氯離子含量。
9. 重複步驟 6 ~ 8，求試樣中氯離子含量之平均值。

空白試驗

10. 錐形瓶中加入 50 mL 去離子水與 1 mL 5% 的鉻酸鉀指示劑 (圖 25-5)，以硝酸銀溶液滴定，當產生紅棕色的鉻酸銀沉澱時 (圖 25-6)，即為滴定終點，記錄滴定初讀數 V_5 與終讀數 V_6 ，空白試驗所消耗硝酸銀溶液的體積為 $V_{\text{空白}}$ 等於 V_6 減去 V_5 。



▲ 圖 25-5 淡黃色溶液



▲ 圖 25-6 產生紅棕色鉻酸銀沉澱

25-4 實驗結果



1. 硝酸銀溶液濃度的標定

(1) 氯化鈉重 $W_{\text{NaCl}} =$ _____ g，配製體積 = _____ mL，

取樣體積 = _____ mL

(2) 空白試驗

$V_5 =$ _____ mL

$V_6 =$ _____ mL

$V_{\text{空白}} = V_6 - V_5 =$ _____ mL

	V_1 (mL)	V_2 (mL)	$V_2 - V_1 - V_{\text{空白}}$ (mL)	硝酸銀濃度 (M)	平均濃度 (M)
第一次					
第二次					

硝酸銀濃度計算式

第一次：

第二次：

硝酸銀濃度平均值：

2. 試樣中氯離子含量之測定

	W 試樣 (g)	V ₃ (mL)	V ₄ (mL)	V ₄ - V ₃ - V _{空白} (mL)	試樣中 氯離子含量 %	平均含量 %
第一次						
第二次						

試樣中氯離子含量計算式：

第一次：

第二次：

平均含量：

25-5 問題與討論



1. 本實驗利用莫爾法測定試樣中氯離子含量時，所加入的指示劑為何？滴定過程中產生哪些沉澱物？滴定終點前後顏色變化為何？
2. 為何莫爾法滴定實驗中，反應須在中性或微鹼性下進行？

[illegible]

Chapter

26

間接伏哈德法 (Volhard Method) 測定氯離子含量

本章綱要

1. 硫氰化鉀濃度之標定
2. 間接伏哈德法測定試樣中氯離子含量

學習目標

1. 了解何謂直接伏哈德法與間接伏哈德法。
2. 了解如何利用間接伏哈德法測定試樣中氯離子含量。

26-1 原理



本章介紹以間接伏哈德法滴定試樣中氯離子含量，相較於莫爾法，若待測試樣中存在其它陰離子，如磷酸根、碳酸根，在莫爾法的中性或微鹼性的環境下，陰離子易與銀離子產生沉澱，影響實驗準確度，然而在間接伏哈德法的酸性環境下，此類陰離子易形成弱酸，具有減少陰離子對實驗干擾的優點。

1. 伏哈德法 (Volhard Method)

伏哈德法為常見的沉澱滴定法之一，包含直接伏哈德法與間接伏哈德法，直接伏哈德法常用於銀離子 (Ag^+) 的定量，而間接伏哈德法則常用於鹵化物 (Cl^- 、 Br^- 、 I^-) 的定量。本實驗分為兩部分，第一部分是利用直接伏哈德法以硝酸銀來標定硫氰化鉀 (KSCN) 濃度，第二部分為利用間接伏哈德法以硫氰化鉀為標準溶液，間接測定試樣中的氯離子含量。

2. 直接伏哈德法標定硫氰化鉀濃度

利用已知濃度的硝酸銀溶液標定未知濃度的硫氰化鉀溶液，並以鐵明礬 ($\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 為指示劑，溶液中加入硝酸，使鐵明礬中的鐵離子與銀離子較穩定，不會生成氫氧化鐵與氧化銀沉澱。滴定初期，硫氰根 (SCN^-) 先與銀離子產生硫氰化銀 (AgSCN) 白色沉澱，當溶液中的銀離子幾乎完全與硫氰根產生沉澱後，續滴的硫氰根便會與鐵明礬指示劑中的鐵離子 (Fe^{3+}) 產生血紅色的硫氰化鐵錯離子 (FeSCN^{2+})，此為滴定終點，反應式如下：



而當產生血紅色的硫氰化鐵錯離子時，反應的硫氰根和銀離子莫耳數比為 1：1，硫氰化鉀溶液濃度的計算式如下：

$$[\text{KSCN}] \times V_{\text{KSCN}} = [\text{AgNO}_3] \times V_{\text{AgNO}_3} \quad (\text{式 26-3})$$

$$[\text{KSCN}] = \frac{[\text{AgNO}_3] \times V_{\text{AgNO}_3}}{V_{\text{KSCN}}} \quad (\text{式 26-4})$$

V_{AgNO_3} ：硝酸銀取樣體積 (mL)

V_{KSCN} ：硫氰化鉀滴定體積 (mL)

3. 間接伏哈德法測定試樣中氯離子含量

本實驗稱取約 0.3 g 含氯離子試樣，以去離子水溶解並稀釋至 100 mL，取出 20 mL 加入錐形瓶，加入已知濃度的過量硝酸銀溶液，溶液中的氯離子幾乎完全與銀離子產生氯化銀白色沉澱，隨後將氯化銀過濾除去，在含剩餘銀離子的濾液中加入鐵明礬指示劑

與硝酸，利用已標定之硫氰化鉀溶液逆滴定，滴定初期產生硫氰化銀白色沉澱，當溶液中的銀離子幾乎完全與硫氰根產生沉澱後，續滴的硫氰根便會與鐵明礬指示劑中的鐵離子產生血紅色的硫氰化鐵錯離子，此為滴定終點，反應式如下：



滴定終點時，加入的過量銀離子皆完全與氯離子和硫氰根反應產生白色沉澱，試樣中氯離子含量計算式如下：

$$n_{\text{Ag}^+} = n_{\text{Cl}^-} + n_{\text{SCN}^-} \quad (\text{式 26-8})$$

$$[\text{AgNO}_3] \times \frac{V_{\text{AgNO}_3}}{1000} = \frac{W_{\text{試樣}} \times \text{wt}\% (\text{Cl}^-)}{\text{MW}_{\text{Cl}^-}} \times \frac{20 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} + [\text{KSCN}] \times \frac{V_{\text{KSCN}}}{1000} \quad (\text{式 26-9})$$

$$\text{wt}\% (\text{Cl}^-) = \frac{([\text{AgNO}_3] \times \frac{V_{\text{AgNO}_3}}{1000} - [\text{KSCN}] \times \frac{V_{\text{KSCN}}}{1000}) \times \text{MW}_{\text{Cl}^-} \times \frac{100 \text{ mL}}{20 \text{ mL}}}{W_{\text{試樣}}} \times 100\% \quad (\text{式 26-10})$$

V_{AgNO_3} ：加入過量硝酸銀體積 (mL)

V_{KSCN} ：硫氰化鉀滴定體積 (mL)

$W_{\text{試樣}}$ ：含氯離子試樣重量 (g)

MW_{Cl^-} ：氯原子量 (g/mol)

$\text{wt}\% (\text{Cl}^-)$ ：試樣中氯離子含量 (%)

26-2 藥品與器材

1. 藥品

試藥名稱	規格或配製方法	數量 / 組
硫氰化鉀	一級試藥	1.2 g
硝酸銀溶液 (註 1)	取 10.2 g 硝酸銀，加去離子水至 1 L	100 mL
6 M 硝酸	取 112 mL 濃硝酸加入 188 mL 去離子水中	30 mL
鐵明礬指示劑	取 5 g 鐵明礬溶於 50 mL 6 M 硝酸中	20 mL
含氯離子試樣	含氯化鉀的試樣混合物	0.3 g

註 1：硝酸銀溶液濃度已於第 25 章標定其濃度

2. 器材

器材名稱	規格	數量 / 組
天平	靈敏度 0.0001 g	4 台 (公用)
稱量瓶	10 mL	4 個 (公用)
滴定管	50 mL	1 支
滴定管架	白砒瑯基座	1 支
容量瓶	100 mL	1 個
移液吸管	20 mL	2 支
安全吸球	橡膠製	1 個
燒杯	250 mL	2 個
燒杯	100 mL	1 個
量筒	100 mL	1 個
錐形瓶	250 mL	2 個
玻棒	5 mm × 15 cm	1 支
漏斗	直徑 5 cm	2 支
藥匙	塑膠製	4 支 (公用)
濾紙		2 張
加熱裝置	本生燈或加熱板	1 個

26-3 實驗步驟

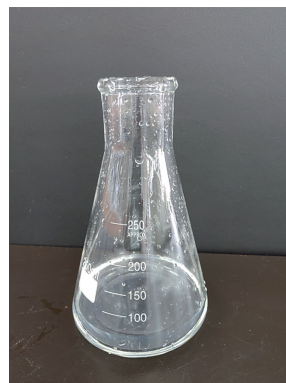


硫氰化鉀 (KSCN) 濃度的標定

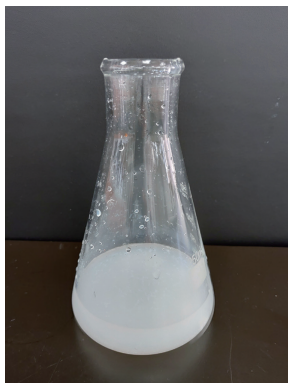
1. 稱取約 1.2 g 硫氰化鉀置於 250 mL 燒杯中 (註 2)，以量筒量取約 250 mL 去離子水加入燒杯中，攪拌將硫氰化鉀完全溶解，並將硫氰化鉀溶液填充入滴定管備用，記錄滴定初讀數 V_1 。

註 2：因硫氰化鉀溶液為待標定溶液，所以不需精稱其重量。

2. 以移液吸管吸取 20 mL 硝酸銀溶液加入錐形瓶中，依序加入約 30 mL 去離子水，10 mL 6 M 硝酸與 5 mL 鐵明礬指示劑 (圖 26-1)。
3. 以硫氰化鉀溶液滴定步驟 2 錐形瓶內之溶液，滴定初期，先產生白色沉澱 (圖 26-2)，當硫氰根與鐵明礬指示劑中的鐵離子產生血紅色的硫氰化鐵錯離子，與白色沉澱物混合，呈現紅棕色 (圖 26-3)，即為滴定終點，記錄滴定終讀數 V_2 。



▲ 圖 26-1 硝酸銀溶液中加入硝酸與鐵明礬



▲ 圖 26-2 產生白色沉澱



▲ 圖 26-3 溶液呈現紅棕色

4. 由硫氰化鉀溶液的滴定體積 V 等於 V_2 減去 V_1 ，求出硫氰化鉀溶液濃度。
5. 重複步驟 2 ~ 4，求硫氰化鉀溶液濃度之平均值。

間接伏哈德法測定試樣中氯離子含量

6. 以稱量瓶精秤約 0.3 g 含氯離子試樣置於 100 mL 燒杯中，並記錄試樣重量 $W_{\text{試樣}}$ ，加入約 60 mL 去離子水溶解，接著將燒杯內的溶液移至 100 mL 的容量瓶中，定量到刻度線 (圖 26-4)，蓋上瓶蓋，搖盪使溶液均勻混合。
7. 以移液吸管吸取容量瓶內 20 mL 試樣溶液加入錐形瓶，取另一移液吸管吸取 20 mL 的硝酸銀溶液逐滴加入錐形瓶中，劇烈震盪使反應完全，產生白色沉澱 (圖 26-5)。



▲ 圖 26-4 含氯離子試樣溶液



▲ 圖 26-5 產生白色沉澱

8. 將沉澱加熱，並靜置約 20 分鐘使沉澱顆粒變大，以抽氣過濾法或重力過濾法 (圖 26-6) 過濾，沉澱需以少量去離子水沖洗數次，將濾液一併集中於另一錐形瓶中，並於錐形瓶中加入 5 mL 6 M 硝酸與 5 mL 鐵明礬指示劑 (圖 26-7)。

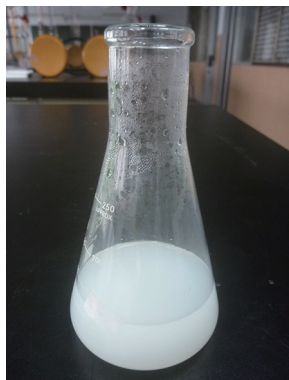


▲ 圖 26-6 將沉澱過濾



▲ 圖 26-7 濾液中加入硝酸與鐵明礬

9. 於滴定管中填充硫氰化鉀溶液，記錄滴定初讀數 V_3 ，滴定步驟 8 錐形瓶內之溶液，滴定初期，先產生白色沉澱 (圖 26-8)，當溶液呈現紅棕色 (圖 26-9)，即為滴定終點，記錄滴定終讀數 V_4 。



▲ 圖 26-8 產生白色沉澱



▲ 圖 26-9 溶液呈現紅棕色

10. 由硫氰化鉀溶液的滴定體積 V 等於 V_4 減去 V_3 ，求試樣中的氯離子含量。
11. 重複步驟 7 ~ 10，求試樣中氯離子含量之平均值。

26-4 實驗結果

1. 硫氰化鉀濃度的標定

硝酸銀溶液濃度 = _____ M，取樣體積 = _____ mL

硫氰化鉀 滴定體積	V_1 (mL)	V_2 (mL)	$V_2 - V_1$ (mL)	硫氰化鉀濃度 (M)	平均濃度 (M)
第一次					
第二次					

硫氰化鉀濃度計算式

第一次：

第二次：

平均濃度：

2. 試樣中氯離子含量之測定

試樣重 $W_{\text{試樣}} = \underline{\hspace{2cm}}$ g，配製體積 = $\underline{\hspace{2cm}}$ mL，

取樣體積 = $\underline{\hspace{2cm}}$ mL

加入過量硝酸銀溶液體積 = $\underline{\hspace{2cm}}$ mL

硫氰化鉀 滴定體積	V_3 (mL)	V_4 (mL)	$V_4 - V_3$ (mL)	試樣中 氯離子含量 %	平均含量 %
第一次					
第二次					

試樣中氯離子含量計算式

第一次：

第二次：

平均含量：

26-5 問題與討論



1. 直接伏哈德法與間接伏哈德法有哪些相異、相同處？
2. 本實驗加入硝酸的目的為何？

生活應用題

某生欲利用間接伏哈德法測定食鹽水中氯離子濃度，先於 50 mL 的食鹽水中加入 0.05 M 50 mL 的硝酸銀溶液，待完全產生白色氯化銀沉澱後，加熱後過濾將沉澱除去，於濾液中加入少量硝酸與鐵明礬指示劑，以 0.05 M 硫氰化鉀溶液滴定至終點，共用去 20 mL，試問：

1. 硫氰化鉀滴定初期與滴定終點，溶液中產生何種物質？顏色各為何？
2. 原食鹽水中的氯離子體積莫耳濃度是多少 M？

Chapter

27

EDTA 溶液濃度的 標定與水硬度的測定

本章綱要

1. 鈣標準溶液的配製
2. EDTA 溶液的配製與濃度標定
3. 水硬度的測定

學習目標

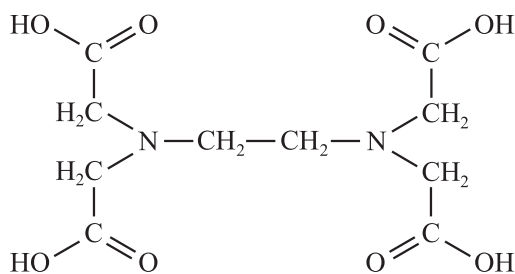
1. 了解何謂螯合滴定法。
2. 了解如何利用碳酸鈣標定 EDTA 標準溶液的濃度。
3. 了解如何利用 EDTA 螯合滴定法測水硬度。

27-1 原理

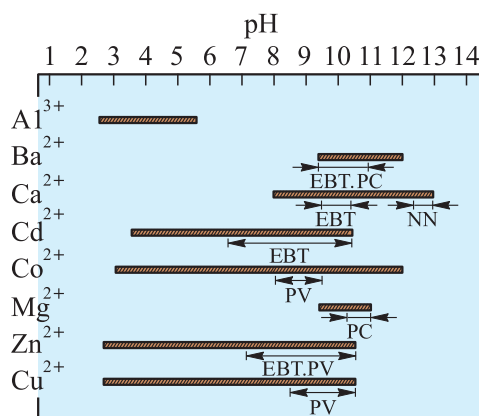
本章介紹以配位反應為基礎的螯合滴定法，利用乙二胺四乙酸二鈉鹽為滴定劑，測定水試樣中鈣離子含量，並將結果表示為每公升水中所含碳酸鈣的毫克數，稱為水硬度。此方法可用於水質的監控與檢測，如某地區地下水的水硬度測定。

本書第 22 章利用過錳酸鉀滴定法測定試樣中氧化鈣含量與本章的目的相似，但步驟較為繁瑣，如草酸鈣沉澱的生成與過濾，需考慮到沉澱物的顆粒大小，沉澱的洗滌與溶解也容易造成沉澱量的損失。本章螯合滴定法過程較為簡單，滴定劑乙二胺四乙酸二鈉鹽與金屬離子結合力強，在使用正確指示劑的情況下，應可獲得較準確的結果。

1. 多牙基與金屬離子所形成之錯合物稱為鉗合物或螯合物，形成螯合物的滴定法中，最具代表性的為 EDTA 滴定法，乙二胺四乙酸 (Ethylenediaminetetraacetic acid，簡稱 EDTA) 為一種六牙配位基，由酸根及二個氮原子與中心金屬形成配位鍵，結構式如圖 27-1。EDTA 為四質子酸，常用 H_4Y 表示，可以分成數段的解離，故有 H_3Y^- 、 H_2Y^{2-} 、 HY^{3-} 、 Y^{4-} 的不同離子型態，在不同 pH 值下，離子型態亦不同。不同價數的金屬離子與 EDTA 結合時，均以 1 比 1 的方式結合，穩定度高的 EDTA 二鈉鹽 (Na_2H_2Y) 最適合做為滴定劑使用。



▲圖 27-1 EDTA 結構式



▲圖 27-2 以 EDTA 滴定各種金屬離子的最適 pH 範圍

2. 利用 EDTA 滴定不同金屬離子時，含金屬離子的溶液若為鹼性，pH 值太大易生金屬的氫氧化物，EDTA 要從金屬的氫氧化物中奪取金屬離子是困難的，因此不適合滴定；含金屬離子的溶液若 pH 值太小，螯合物的形成常數 K 太小，也不適合滴定，圖 27-2 為不同的金屬離子最適合 EDTA 滴定的 pH 值範圍。

註 1：EBT (Eriochrome Black T 或簡寫成 BT) 中文名為鉻黑。

PC (o-Cresol Phthalein Complex) 中文名為鄰-甲酚酞錯合劑。

NN (Hydroxynaphthol Blue) 中文名為鈣指示劑或稱鈣紅。

PV (Phrocathecol Violet) 中文名為鄰苯二酚紫。

EDTA 標準溶液濃度標定

3. 本實驗以 EBT(Eriochrome Black T) 為指示劑，配製鈣標準溶液來標定 EDTA 二鈉鹽溶液濃度。將碳酸鈣以鹽酸溶解，調整溶液 pH 值後，加入緩衝液與 EBT 指示劑，此時溶液呈紅色，利用 EDTA 滴定至溶液呈藍色，即為滴定終點，反應式與說明如下：

- (1) 以鹽酸溶解碳酸鈣：



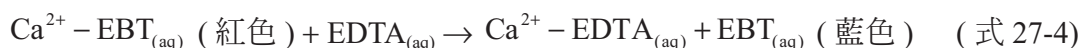
- (2) EBT 本身為藍色，數滴加入溶液中與微量金屬離子結合後變為紅色：



- (3) 開始滴定後，EDTA 與溶液中鈣離子結合形成穩定螯合物：



- (4) 當溶液中的鈣離子皆與 EDTA 結合形成穩定螯合物後，續滴的 EDTA 則會奪取與 EBT 結合的鈣離子，當鈣離子被奪取後，EBT 又回復本身的藍色，此為滴定終點：



由 (式 27-3) 得知反應時碳酸鈣 (鈣離子) 和 EDTA 莫耳數比為 1 : 1，EDTA 濃度 ($\text{CaCO}_3 \text{ mg / mL}$) 計算式如下：

$$\text{鈣標準溶液濃度 (每 mL 的鈣標準溶液相當於 } \text{CaCO}_3 \text{ mg 數)} = \frac{W_{\text{CaCO}_3}}{V_{\text{CaCO}_3}} \quad (\text{式 27-5})$$

W_{CaCO_3} ：碳酸鈣重量 (mg)

V_{CaCO_3} ：鈣標準溶液體積 (mL)

EDTA 濃度 (每 mL EDTA 相當於碳酸鈣的 mg 數， $\text{CaCO}_3 \text{ mg / mL}$)

$$= \frac{\frac{W_{\text{CaCO}_3}}{V_{\text{CaCO}_3}} \times V_{\text{取樣}}}{V_{\text{EDTA}}} \quad (\text{式 27-6})$$

V_{EDTA} ：EDTA 滴定體積 (mL)

$V_{\text{取樣}}$ ：鈣標準溶液取樣體積 (mL)

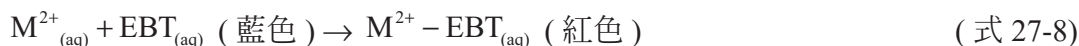
水硬度的測定

4. 水的硬度有鈣硬度與鎂硬度兩種，兩者硬度之和即為水的總硬度，硬度表示法目前尚未統一，有多種表示法，本實驗將鈣硬度、鎂硬度或總硬度以碳酸鈣的濃度 (ppm) 來表示，即為 1 公升水中所含碳酸鈣的毫克數，而測定水硬度最常使用的方法為 EDTA 螯合滴定法，由達滴定終點時所消耗之 EDTA 溶液體積計算水硬度。

$$\text{水硬度 (ppm)} = \frac{\text{試樣水中相當於碳酸鈣重量 (mg)}}{\text{試樣水體積 (L)}} \quad (\text{式 27-7})$$

5. 本實驗將硬水試樣調整至適當 pH 值後，加入緩衝液和 EBT 指示劑，接著以 EDTA 標準溶液滴定至終點，反應式與說明如下 (Ca^{2+} 與 Mg^{2+} 以 M^{2+} 表示)：

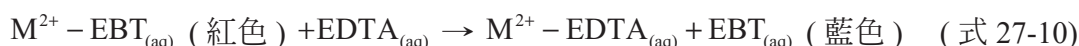
(1) EBT 本身為藍色，加入硬水試樣中與微量 M^{2+} 結合後變為紅色：



(2) 開始滴定後，EDTA 與試樣中 M^{2+} 結合形成穩定螯合物：



(3) 當試樣中的 M^{2+} 皆與 EDTA 結合形成穩定螯合物後，續滴的 EDTA 則會奪取與 EBT 結合的 M^{2+} ，當 M^{2+} 被奪取後，EBT 又回復本身的藍色，此為滴定終點：



由 (式 27-9) 得知反應時 M^{2+} 和 EDTA 莫耳數比為 1:1，試樣中水硬度的計算式如下：

$$\text{水硬度}(\text{ppm}) = \frac{\text{EDTA 濃度}(\text{CaCO}_3 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}) \times V_{\text{EDTA}}}{\text{試樣水體積}(\text{L})} \quad (\text{式 27-11})$$

V_{EDTA} ：EDTA 滴定體積 (mL)

27-2 藥品與器材

1. 藥品

試藥名稱	規格或配製方法	數量 / 組
無水碳酸鈣	一級試藥 (105°C 烘乾後，置放於乾燥器中備用)	0.25 g
EDTA 二鈉鹽 ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	一級試藥	1.0 g
緩衝溶液	1.179 g 含二個結晶水之 EDTA 二鈉鹽和 0.644g 氯化鎂 ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 溶於 50 mL 去離子水中，將此溶液加入含 16.9 g 氯化銨與 143 mL 濃氨水之溶液內，混合後以去離子水稀釋至 250 mL	4 mL
EBT 指示劑	取 0.5 g 的 Eriochrome Black T 溶於 70% 100 mL 乙醇水溶液中	數滴
甲基橙指示劑	將 0.1 g 甲基橙溶於 100 mL 加熱之去離子水中	數滴
稀鹽酸溶液	取 5 mL 濃鹽酸加入 45 mL 去離子水中	數毫升
稀氨水溶液	取 5 mL 濃氨水加入 45 mL 去離子水中	數毫升
硬水試樣	取若干克碳酸鈣溶於酸中，調整至適當 pH 值，以去離子水稀釋至適當體積	100 mL

2. 器材

器材名稱	規格	數量 / 組
天平	靈敏度 0.0001 g	4 台 (公用)
稱量瓶	10 mL	4 個 (公用)
滴定管	50 mL	1 支
滴定管架	白砵瑯基座	1 支
容量瓶	250 mL	1 個
移液吸管	20 mL	1 支
移液吸管	50 mL	1 支
刻度吸量管	5 mL	1 支
安全吸球	橡膠製	1 個
燒杯	250 mL	2 個
量筒	100 mL	1 個
錐形瓶	250 mL	2 個
玻棒	5 mm × 15 cm	1 支
漏斗	直徑 5 cm	2 支
藥匙	塑膠製	4 支 (公用)

27-3 實驗步驟



鈣標準溶液的配製

1. 以稱量瓶精稱 0.25 g 無水碳酸鈣置於 250 mL 燒杯中，並記錄碳酸鈣重量 $W_{\text{碳酸鈣}}$ ，緩緩加入少量稀鹽酸將碳酸鈣溶解 (圖 27-3)(註 2)，加入約 100mL 去離子水稀釋，加熱至沸騰驅除二氧化碳，冷卻後加入數滴甲基橙指示劑 (圖 27-4)，以氨水或鹽酸調整至甲基橙的顏色呈現中間色調後 (圖 27-5)，將溶液轉移到 250 mL 的容量瓶中，定量至刻度線，蓋上瓶蓋，搖盪使溶液均勻混合，此為鈣標準溶液 (圖 27-6)。

註 2：碳酸鈣務必完全溶解。



▲ 圖 27-3 加稀鹽酸將碳酸鈣溶解



▲ 圖 27-4 加入甲基橙指示劑溶液呈紅色



▲ 圖 27-5 調整成中間色調溶液呈橙色



▲ 圖 27-6 鈣標準溶液

註 3：調整溶液酸鹼性時，若氨水加過量，則溶液會呈現黃色 (圖 27-7) 需再以鹽酸調整。



▲ 圖 27-7 氨水加過量溶液呈黃色

EDTA 溶液之配製

2. 秤取約 1.0g EDTA 二鈉鹽

($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 置於 250mL 燒杯中 (註 4)，以量筒量取約 250 mL 去離子水加入燒杯中，攪拌將 EDTA 二鈉鹽完全溶解，使溶液均勻混合 (圖 27-8)。

註 4：因 EDTA 溶液為待標定溶液，所以不需精秤其重量。



▲ 圖 27-8 EDTA 二鈉鹽溶液

EDTA 濃度標定

3. 以移液吸管吸取步驟 1 容量瓶內的鈣標準溶液 20 mL，加入錐形瓶中，加入約 30 mL 去離子水，再加入 1 mL 緩衝液和 2 滴 EBT 指示劑，此時溶液呈紅色 (圖 27-9)。
4. 滴定管中填充步驟 2 配製之 EDTA 溶液，記錄滴定初讀數 V_1 ，滴定步驟 3 錐形瓶內之溶液，當溶液呈藍色 (圖 27-10)，則為滴定終點，記錄滴定終讀數 V_2 。



▲ 圖 27-9 加入 EBT 指示劑，溶液呈紅色



▲ 圖 27-10 滴定終點，溶液呈藍色

5. 由 EDTA 的滴定體積 $V = V_2 - V_1$ ，求出 EDTA 濃度 (CaCO_3 mg/mL)。
6. 重複步驟 3 ~ 5，求 EDTA 濃度平均值。

水硬度的測定

7. 以移液吸管吸取硬水試樣 50 mL 放入錐形瓶中，加入 1 mL 緩衝液和 2 滴 EBT 指示劑，此時溶液呈紅色。
8. 滴定管中填充 EDTA 標準溶液，記錄滴定初讀數 V_3 ，滴定步驟 7 錐形瓶內之溶液，當溶液呈藍色，則為滴定終點，記錄滴定終讀數 V_4 。
9. 由 EDTA 的滴定體積 V 等於 V_4 減去 V_3 ，求出試樣中水的硬度 (mg CaCO_3/L)。
10. 重複步驟 7 ~ 9，求試樣中水硬度的平均值。

27-4 實驗結果

1. 鈣標準溶液的配製

無水碳酸鈣重量 $W_{\text{碳酸鈣}}$ = _____ g，配製體積 = _____ mL

鈣標準溶液濃度：每 mL 的鈣標準溶液相當於 _____ mg CaCO_3

鈣標準溶液濃度計算式：

2. EDTA 濃度標定

鈣標準溶液取樣體積 = _____ mL

V_{EDTA}	V_1 (mL)	V_2 (mL)	$V_2 - V_1$ (mL)	平均滴定體積 (mL)	平均濃度 (CaCO_3 mg/mL)
第一次					
第二次					

EDTA 平均濃度計算式 (以平均滴定體積計算)：

3. 水硬度的測定

硬水試樣取樣體積 = _____ mL

V_{EDTA}	V_3 (mL)	V_4 (mL)	$V_4 - V_3$ (mL)	水硬度 (mg CaCO_3 /L)	平均值 (mg CaCO_3 /L)
第一次					
第二次					

水硬度計算式

第一次：

第二次：

平均值：

27-5 問題與討論

1. 本實驗以何種物質標定 EDTA ？
2. 水硬度如何表示？
3. 本實驗加入緩衝液之目的為何？

生活應用題

水硬度常以每公升水中含碳酸鈣的毫克數來表示。自來水公司所公布的「飲用水水質標準」中，硬度的最大限值為 300 mg/L。某生取得一地下井水試樣 1 L，欲檢測其硬度是否超過 300 mg/L，依本實驗原理，請簡述檢驗過程與重要的顏色變化。

This image shows a single sheet of white paper with horizontal blue ruling lines. The lines are evenly spaced and run across the width of the page. There are no margins, text, or other markings on the paper.

Chapter

28

分光光度計的使用與 鐵離子的比色定量

本章綱要

1. 分光光度計操作程序
2. 檢量線的製作
3. 鐵離子標準溶液的配製與檢量線的製作
4. 試樣中鐵離子含量的測定

學習目標

1. 了解分光光度計的原理與使用方法。
2. 由範例數據學習以最小平方法作線性迴歸，求出檢量線方程式。
3. 學習鐵離子標準溶液的配製與檢量線的製作。
4. 學習利用檢量線求出試樣中鐵離子的含量。

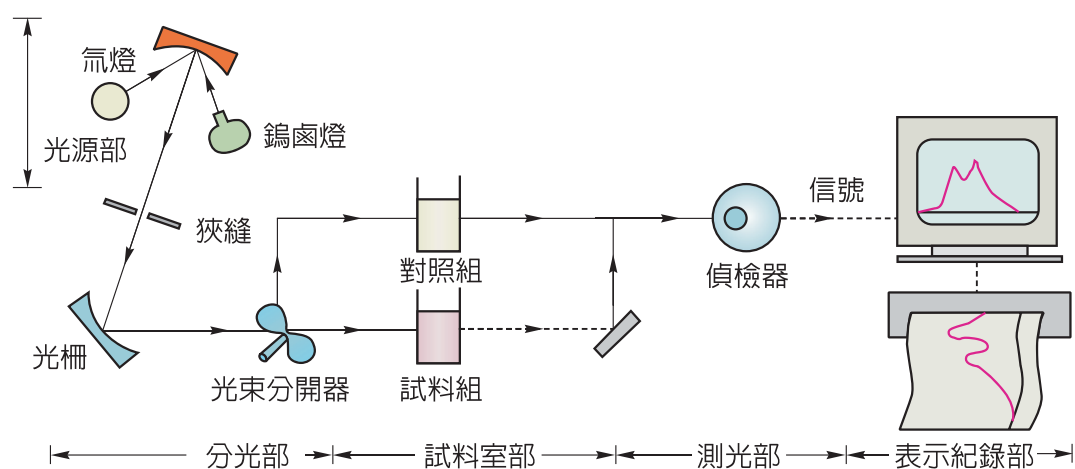
28-1 原理

一、分光光度計基本結構

分光光度計的內部構造雖然各有不同，但都是根據光譜學原理設計而成的，一般分光光度計的基本結構可歸納成五大部分（圖 28-1）：



▲圖 28-1 分光光度計的基本結構



▲圖 28-2 雙光束紫外線－可見光光譜儀

圖 28-2 所示，是一種典型的雙光束紫外光－可見光光譜儀。

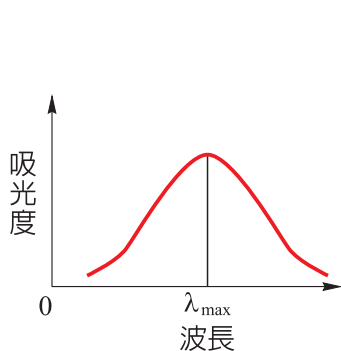
1. 在光源部分，氘燈 (D₂ Lamps) 可提供 160 ~ 380 nm 範圍的連續輻射，屬於紫外線光源，另外鎢鹵燈 (Tungsten-Halogen Lamps) 則可提供 350 ~ 2500 nm 範圍的連續輻射，屬於可見光和近紅外線電磁波。
2. 分光裝置可將混合光波分解，最後得到單一且特定波長的光束，分光器的譜帶寬度取決於光柵的色散性質及狹縫寬度。
3. 試料槽本身不應吸收入射光，且對試料應有保護作用，不致使試料在測定時發生氧化或分解。
4. 光束通過測試的樣品後，待測物吸收部分光源，射出光束再進入光電管中，經由偵測器將光源轉為電訊，藉由樣本與空白水樣間所吸收的能量差，計算試樣的吸光度。
5. 偵檢後的信號可傳送到示波器，並由記錄器繪製光譜。

二、可見光分析法

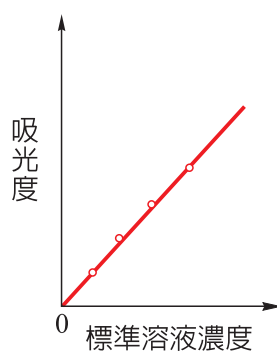
根據比色分析原理所進行的可見光分析法，是利用分光光度計操作定量實驗中最簡單的一種選擇，但分析的對象必須為分子本身具有顏色（例如：過錳酸鉀呈紫紅色）或是可利用呈色劑使其轉化成有特殊顏色的物質（例如：鐵離子加硫氰化鉀呈紅色）。

有色物質對光波的吸收具有選擇性，因此在適當濃度範圍下，將不同波長的單色光依序通過一定濃度的待測溶液，繪出光的吸收曲線（以波長為橫座標、吸收度為縱座標），找出吸光度最高的波長 $\lambda_{\max}$ ，或由文獻找出 $\lambda_{\max}$ ，並選用 $\lambda_{\max}$ 光波進行分析（圖 28-3）。

在測定樣品前，必須先配製不同濃度的標準溶液，在選定的最大吸收波長（ $\lambda_{\max}$ ）下，分別測定標準溶液之吸光度，以標準溶液濃度為 x 軸，吸光度為 y 軸，繪製檢量線（圖 28-4），待求出樣品的吸收度後，即可由檢量線推知待測樣品濃度。



▲圖 28-3 光的吸收曲線



▲圖 28-4 檢量線

三、鐵離子的比色定量

本章以分光光度計測量試樣吸光度，利用檢量線計算試樣中鐵離子的含量，用此方法測量時，試樣濃度不能太高，屬微量分析。相對的，本書第 21 章，以氧化還原滴定法測定試樣中亞鐵離子含量，適用於濃度較高的試樣，屬常量分析。檢驗時可依試樣濃度高低選擇適當的分析方法。

1. 鐵離子 (Fe^{3+}) 與硫氰根 (SCN^-) 反應生成硫氰化鐵錯離子 (FeSCN^{2+}) 血紅色溶液。本實驗利用六水硫酸亞鐵銨配製不同濃度的亞鐵 (Fe^{2+}) 溶液，並以過氧化氫將亞鐵離子氧化成鐵離子，再加入硫氰化鉀使溶液顯色，靜置 15 分鐘後，於波長 470 nm 下分別測其吸光度。
2. 以鐵離子濃度 ($\mu\text{g/mL}$) 為 x 軸，溶液吸光度為 y 軸，藉由電子計算機以最小平方方法作線性迴歸，求出 A 值（截距）、B 值（斜率）、r 值（相關係數）與檢量線方程式：

$$\text{吸光度} = B \times \text{鐵離子濃度} + A \quad (y = Bx + A) \quad (\text{式 28-1})$$

註 1：r 值為相關係數，若 r 值很趨近於 1，則表示原始資料各點非常接近迴歸直線。

3. 於未知濃度的鐵離子試樣中加入過氧化氫與硫氰化鉀使溶液顯色，靜置 15 分鐘後，於波長 470 nm 下測其吸光度，將吸光度值帶入檢量線方程式，求出鐵試樣濃度。

28-2 藥品與器材



1. 藥品

試藥名稱	規格或配製方法	數量 / 組
硫酸亞鐵銨	一級試藥	0.18 g
硫氰化鉀溶液 (20 w/V%)	取 100 g 硫氰化鉀溶於去離子水中，稀釋至 500 mL	40 mL
過氧化氫 (3%)	取 9 mL 35% 過氧化氫溶於離子水中，稀釋至 100 mL	4 mL
1 M 硫酸	取 56 mL 濃硫酸溶於去離子水中，稀釋至 1 L	20 mL
含鐵離子試樣	取硫酸亞鐵銨加入適量硫酸配製成含鐵試樣溶液	35 mL

2. 器材

器材名稱	規格	數量 / 組
天平	靈敏度 0.0001 g	4 台 (公用)
稱量瓶	10 mL	4 個 (公用)
容量瓶	250 mL	2 個
容量瓶	50 mL	8 個
移液吸管	5 mL	2 支 (1 支公用)
移液吸管	10 mL	1 支
移液吸管	15 mL	1 支
移液吸管	20 mL	1 支
刻度吸量管	2 mL	1 支 (公用)
燒杯	250 mL	2 個
燒杯	100 mL	1 個
量筒	100 mL	1 個
玻棒	5 mm × 15 cm	1 支
漏斗	直徑 5 cm	2 支
藥匙	塑膠製	4 支 (公用)
分光光度計	UNICO S1205 (附比色管)	1 台
電子計算機	具線性迴歸功能	1 台

28-3 實驗步驟

分光光度計操作程序

分光光度計操作程序 (以 UNICO S1205 為例)：分光光度計外觀、操作面板與樣品槽如圖 28-5、圖 28-6 與圖 28-7 所示。



▲ 圖 28-5 分光光度計外觀

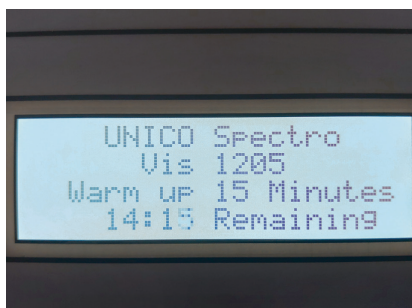


▲ 圖 28-6 分光光度計操作面板

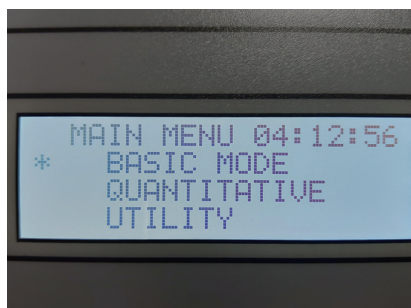


▲ 圖 28-7 分光光度計樣品槽

1. 按下電源開關，開啓分光光度計，須先暖機 15 分鐘 (圖 28-8)，使光源穩定。
2. 暖機後按下 ENTER 選擇 basic 模式 (圖 28-9)。
3. 利用 [$\wedge$] [$\vee$] 調整波長，按下 ENTER 確定選擇波長 (圖 28-10)。



▲ 28-8 開機後暖機 15 分鐘

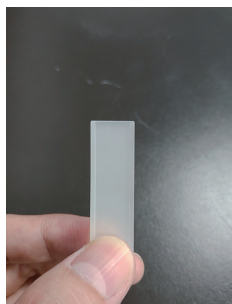


▲ 圖 28-9 選擇 basic 模式

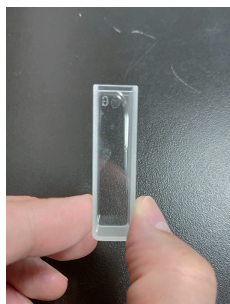


▲ 圖 28-10 調整波長

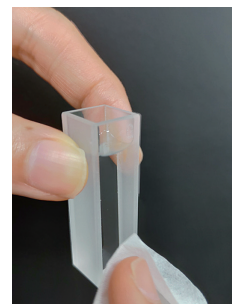
4. 本實驗使用兩面透光之比色管，拿取時只能碰觸毛玻璃面 (圖 28-11)，不要碰觸透光面 (圖 28-12)，以免沾汙 (註 2)。
5. 於比色管中裝入去離子水，並將比色管的透光面以拭鏡紙擦拭乾淨 (圖 28-13)。



▲ 圖 28-11 比色管毛玻璃面



▲ 圖 28-12 比色管透光面



▲ 圖 28-13 以拭鏡紙擦拭比色管

註 2：比色管使用後不能用硬毛刷清洗，以免磨傷管壁，影響透光度。

6. 將比色管放入分光光度計的樣品槽中 (圖 28-14)，將槽座推到光的路徑上 (圖 28-15)，蓋上分光光度計上蓋 (放入比色管時，比色管的透光面需在光的路徑上)。
7. 按下 100%T，設定 0.000A 與 100%T (圖 28-16)，即穿透度為 100%，吸光度為 0。



▲ 圖 28-14 將空白比色管放入樣品槽中



▲ 圖 28-15 將槽座推到光的路徑上



▲ 圖 28-16 設定 0.000A 與 100%T

8. 於比色管內裝入試樣溶液，重複步驟 5 ~ 6，由 LCD 螢幕可讀取該波長下的試樣溶液吸光度。
9. 若更換吸收波長，則需重新選擇波長，以去離子水校正 100% T 與 0.000A (步驟 5 ~ 7)，再進行試樣溶液吸光度的測定。

檢量線範例數據的製作

10. 以不同濃度標準溶液，於固定波長下以分光光度計測量標準溶液吸光度的範例數據如下：

容量瓶編號	1	2	3	4	5	6
濃度 (μg/mL)	0.00	17.51	23.34	29.18	35.01	46.68
吸光度	0.004	0.151	0.202	0.255	0.306	0.418

11. 以最小平方方法作線性迴歸，濃度為 x 軸，吸光度為 y 軸，藉由電子計算機求出範例數據之 A 值 (截距)、B 值 (斜率)、r 值 (相關係數) 與檢量線方程式，並記錄於實驗結果中 (註 3)：

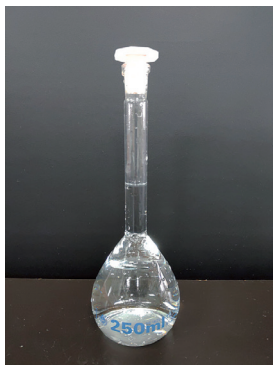
$$\text{吸光度} = B \times \text{濃度} + A \quad (y = Bx + A) \quad (\text{式 28-2})$$

註 3：以計算機 (CASIO fx-350ES PLUS) 為例，說明線性迴歸時，檢量線方程式的計算

- (1) 按 MODE 鍵 → 2: STAT → 2: A + BX
 - (2) 輸入 x 軸與 y 軸數據，輸入完數據後按下 AC 鍵
 - (3) 按下 SHIFT 鍵 → 1 (STAT) → 5: Reg
 - (4) 按下 1: A → = 可求得 A 值 (截距)，重複步驟 (3)
 - 按下 2: B → = 可求得 B 值 (斜率)，重複步驟 (3)
 - 按下 3: r → = 可求得 r 值 (相關係數)
- 由上述數據，可求得檢量線方程式與相關係數

鐵標準溶液的配製

12. 以稱量瓶精秤約 0.18 g 六水硫酸亞鐵銨置於 250 mL 燒杯中，並記錄六水硫酸亞鐵銨重量 $W_{\text{硫酸亞鐵銨}}$ ，以移液吸管吸取 10 mL 1 M 硫酸加入燒杯，溶解六水硫酸亞鐵銨，接著將燒杯內的溶液移至 250 mL 的容量瓶中，定量到刻度線，此為儲備溶液 (圖 28-17)。
13. 以移液吸管吸取 10 mL 儲備溶液與 10 mL 1 M 硫酸置於另一 250 mL 容量瓶中，以去離子水稀釋定量到刻度線，蓋上瓶蓋，搖盪使溶液均勻混合，此為標準溶液 (圖 28-18)。



▲圖 28-17 儲備溶液



▲圖 28-18 標準溶液

檢量線的製作

14. 以移液吸管分別吸取 0、5、10、20、30 及 40 mL 標準溶液，置於編號為 1 ~ 6 號的 50 mL 容量瓶中，再以移液吸管分別吸取 0.5 mL 3% 過氧化氫溶液與 5 mL 硫氰化鉀溶液加入每個容量瓶中，以去離子水稀釋定量到刻度線，蓋上瓶蓋，搖盪使溶液均勻混合。
15. 將編號為 1 ~ 6 號的容量瓶靜置 15 分鐘後 (圖 28-19)，以分光光度計測定各標準溶液於波長 470nm 下之吸光度，記錄吸光度並計算容量瓶內鐵離子濃度，以最小平方方法作線性迴歸，鐵離子濃度 ($\mu\text{g/mL}$) 為 x 軸，吸光度為 y 軸，求出 A 值 (截距)、B 值 (斜率)、r 值 (相關係數) 與檢量線方程式：

$$\text{吸光度} = B \times \text{鐵離子濃度} + A \quad (\text{式 28-3})$$



▲圖 28-19 編號 1 ~ 6 號容量瓶呈色結果

試樣中鐵離子的含量測定

16. 以移液吸管吸取鐵離子試樣溶液 15 mL 與 20 mL 分別置於編號 7 號與 8 號的 50 mL 容量瓶中，再以移液吸管分別吸取 0.5 mL 3% 過氧化氫溶液與 5 mL 硫氰化鉀溶液加入 7 號與 8 號容量瓶中，以去離子水稀釋定量到刻度線，蓋上瓶蓋，搖盪使溶液均勻混合。
17. 將容量瓶靜置 15 分鐘後 (圖 28-20)，以分光光度計測定容量瓶中的鐵離子試樣溶液於波長 470 nm 下之吸光度，記錄吸光度並利用檢量線方程式計算鐵離子試樣濃度 ($\mu\text{g/mL}$) 及平均值。



▲圖 28-20 編號 7 號與 8 號容量瓶呈色結果

28-4 實驗結果



1. 檢量線範例數據的製作

最小平方方法作線性迴歸，濃度 ($\mu\text{g/mL}$) 為 x 軸，吸光度為 y 軸，可求出下列數據：

A = _____ B = _____ r = _____

檢量線方程式：吸光度 = _____ $\times$ 濃度 ($\mu\text{g/mL}$) + _____

2. 鐵標準溶液的配製

(1) W_{硫酸亞鐵銨} = _____ g

配製儲備溶液 = _____ mL

儲備溶液中鐵離子濃度 = _____ $\mu\text{g/mL}$

計算式：

(2) 儲備溶液取樣體積 = _____ mL

配製標準溶液 = _____ mL

標準溶液中鐵離子濃度 = _____ $\mu\text{g/mL}$

計算式：

3. 檢量線的製作

容量瓶編號	1	2	3	4	5	6
標準溶液 (mL)						
鐵離子濃度 ($\mu\text{g/mL}$)						
吸光度						

鐵離子濃度 ($\mu\text{g/mL}$) 計算式 (以 4 號容量瓶為例)：

最小平方方法作線性迴歸，鐵離子濃度 ($\mu\text{g/mL}$) 為 x 軸，吸光度為 y 軸，可求出下列數據：

$A =$ _____ $B =$ _____ $r =$ _____

檢量線方程式：吸光度 = _____ $\times$ 鐵離子濃度 ($\mu\text{g/mL}$) + _____

4. 試樣中鐵離子的含量測定

容量瓶編號	7	8
試樣溶液 (mL)		
鐵離子濃度 ($\mu\text{g/mL}$)		
吸光度		

以 7 號容量瓶計算原鐵離子試樣濃度 ($\mu\text{g/mL}$) = _____ $\mu\text{g/mL}$

計算式：

以 8 號容量瓶計算原鐵離子試樣濃度 ($\mu\text{g/mL}$) = _____ $\mu\text{g/mL}$

計算式：

原鐵離子試樣濃度 ($\mu\text{g/mL}$) 平均值 = _____ $\mu\text{g/mL}$

計算式：

28-5 問題與討論



1. 分光光度計的基本結構可歸納成哪五大部分？
2. 過氧化氫在本實驗中有何作用？
3. 請列出產生血紅色溶液的反應方程式？

Chapter

29

薄層色層分析法

本章綱要

1. 薄層層析片的使用
2. 找尋最佳移動相
3. 計算物質移動率

學習目標

1. 了解薄層色層分析法的原理與操作方式。
2. 利用改變展開劑的成分比例來比較分離效果，並計算物質移動率。

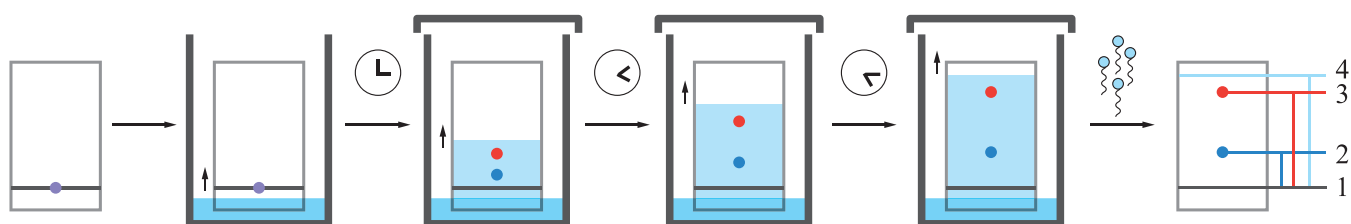
29-1 原理



色層分析法是利用成分對兩種物質吸附力及溶解度的差異來分離的方法，這兩種物質為移動相 (Mobile phase，又稱動相) 與固定相 (Stationary phase，又稱靜相)。色層分析法的種類繁多，依移動相的狀態可分為液相色層分析 (Liquid Chromatography，簡稱 LC) 與氣相色層分析 (Gas Chromatography，簡稱 GC)。

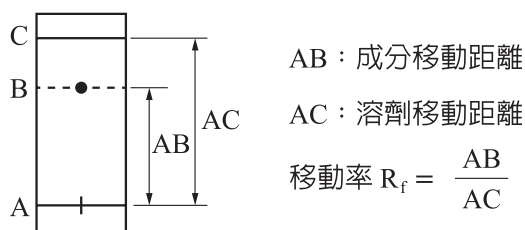
薄層色層分析 (Thin Layer Chromatography，簡稱 TLC) 為液相色層分析法的一種，屬於吸附性色層分析，固定相為鋪於片基上的固體吸附劑薄層，常以矽膠 (Silica gel) 為吸附劑固定相，片基常見的有鋁片或玻璃片，稱為 TLC 片。移動相的展開劑選擇，要使用能分離試樣成分的溶劑，可依極性選擇單一溶劑或混合溶劑作為移動相。

移動相利用毛細現象由 TLC 片底部帶著試樣往上移動，試樣中的成分對固定相的吸附力大小不同，造成各成分移動速率不同 (圖 29-1)。試樣成分本身若有顏色，則可利用肉眼直接觀察，但若為無色，展開後的斑點無法以肉眼辨識，可選擇適當的顯像方法，如使用含螢光成分的 TLC 片，當以紫外光照射時，若成分具有共軛結構，斑點上的成分吸收紫外光即可顯示出黑色色點。



▲ 圖 29-1 薄層色層分析示意圖

薄層色層分析常以移動率 (R_f) 來量化各成分的移動速率， R_f 值大者，移動速率較快，與固定相的吸附力較小， R_f 值小者，移動速率較慢，與固定相的吸附力較大，可以判斷兩化合物是否為相同的化合物。移動率的計算說明如下圖 29-2。



▲ 圖 29-2 移動率的計算

本實驗以甲基紅與剛果紅為試樣，丙酮與正己烷的單一溶劑或混和溶液為展開劑，展開完成後分別計算移動率 (R_f)，找出最佳展開劑成分。

薄層色層分析可作為管柱層析沖提劑選擇的參考，或用來檢視分離純化方法的成效，還可以追蹤化學反應的進行程度。

29-2 藥品與器材

1. 藥品

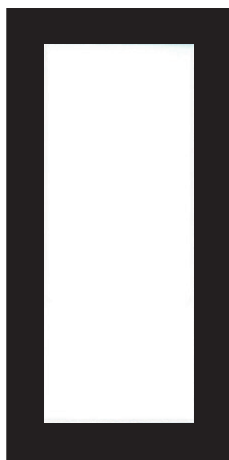
試藥名稱	規格或配製方法	數量 / 組
0.1% 甲基紅	0.1 g 甲基紅溶於 100 mL 95% 乙醇中	5 mL
0.1% 剛果紅	0.1 g 剛果紅溶於 100 mL 純水中	5 mL
丙酮	試藥級	
正己烷	試藥級	
展開劑	丙酮與正己烷依表 29-1 比例混和	10 mL

2. 器材

器材名稱	規格	數量 / 組
TLC 片	5 × 2cm	數片
展開槽 (含蓋)	玻璃製	1 個
毛細管 (兩端開口)	玻璃製	2 支
鑷子	金屬製	1 支
量筒	10 mL	2 支
滴管 (含橡皮帽)	玻璃製	2 支

29-3 實驗步驟

- 將 TLC 片裁切成 5 × 2 cm (圖 29-3)，或依展開槽大小裁切成適當尺寸。



▲ 圖 29-3 將 TLC 片裁切成適當大小

2. 以鉛筆在離 TLC 片底部約 1 cm 處輕輕劃一條起始線 (圖 29-4)。
3. 甲基紅與剛果紅作為試樣溶液，分別以毛細管沾取兩試樣溶液，將試樣點於 TLC 片底部之起始線上 (圖 29-5) (註 1)，兩試樣點間隔需大於 0.5 cm，並靜置 1 分鐘，待試樣點上的溶劑揮發。

註 1：點樣時，不可刮傷層析片表面的固體吸附劑薄層，試樣點擴散直徑不可大於 2 mm，試樣濃度亦不可太高，若太高則易造成試樣拖尾現象。



▲ 圖 29-4 離 TLC 片底部約 1 cm 處輕輕劃一條直線



▲ 圖 29-5 將試樣點於 TLC 片底部之起始線上

4. 將展開劑 A (表 29-1) 倒入展開槽 (圖 29-6) 中，展開劑高度約 3 ~ 4 mm (圖 29-7)，蓋上展開槽上蓋，靜置 3 分鐘，使槽內的溶劑蒸氣達到飽和狀態。



圖 29-6 展開槽 (含蓋)

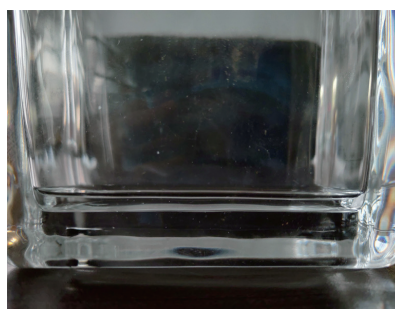


圖 29-7 展開劑高度約 3 ~ 4 mm

▼ 表 29-1 展開劑成分

展開劑成分	A	B	C	D	E
丙酮：正己烷 (體積比)	單一溶劑丙酮	單一溶劑正己烷	1 : 1	2 : 1	1 : 2

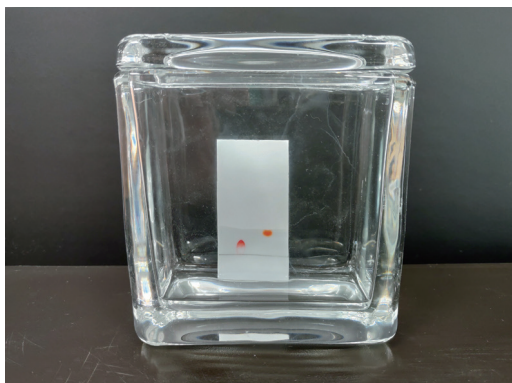
5. 以鑷子夾取點好試樣之 TLC 片，將畫有起始線的一端向下放入展開槽中心位置，並使 TLC 片頂端依靠於槽壁，斜立於槽中 (圖 29-8) (註 2)，蓋上展開槽蓋子。

註 2：展開槽中展開劑的高度需低於層析片上試樣點之高度，避免試樣溶於展開劑中。



▲ 圖 29-8 TLC 片頂端依靠於槽壁，斜立於槽中

6. 觀察展開劑上升現象 (圖 29-9)，待展開劑上升至距離 TLC 片頂端約 1 cm 時，用鑷子將 TLC 片取出，並以鉛筆輕輕劃出展開劑前緣位置 (圖 29-10)。



▲ 圖 29-9 展開劑上升現象檢視



▲ 圖 29-10 以鉛筆輕輕劃出展開劑前緣位置

7. 待 TLC 片上的展開劑完全揮發後，找出每個試樣點的中心位置，量出各試樣點的移動距離，並計算各試樣的移動率 (R_f)，記錄於實驗結果的表格中。
8. 更換不同的展開劑 (表 29-1)，重複步驟 4 ~ 7，記錄於實驗結果的表格中，並找出最佳展開劑成分。

注意事項

為避免吸入過多有機溶劑氣體，實驗過程建議於抽氣櫃進行，實驗完成後，有機溶劑廢液應回收

29-4 實驗結果

甲基紅與剛果紅 R_f 值計算

展開劑成分	A	B	C	D	E
甲基紅移動距離 (mm)					
剛果紅移動距離 (mm)					
展開劑移動距離 (mm)					
甲基紅 R_f 值					
剛果紅 R_f 值					

以展開劑 A 為例， R_f 值計算式

甲基紅 R_f 值：

剛果紅 R_f 值：

丙酮與正己烷作為最佳展開劑的體積比為_____

29-5 問題與討論



1. 請簡述薄層色層分析的固定相與移動相各為何？
2. 移動率 (R_f) 可能的最大值與最小值為何？

Chapter

30

管柱層析分離混合物

本章綱要

1. 由葉片中萃取汁液
2. 管柱中矽膠的填充
3. 以移動相沖提分離混合試樣
4. 以薄層色層分析法確認分離結果

學習目標

1. 了解管柱層析的原理與操作方法。
2. 了解如何利用管柱層析分離混合物。

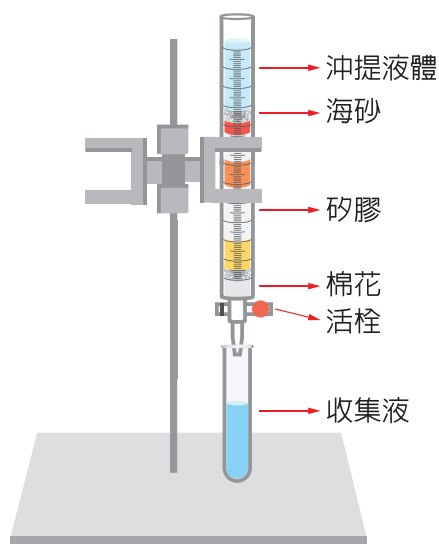
30-1 原理



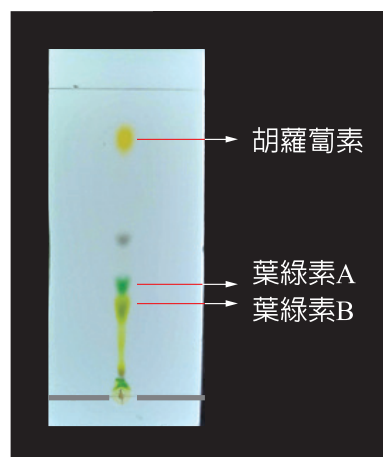
管柱層析 (Column Chromatography, 簡稱 CC) 是一種吸附式的色層分析法, 沖提劑藉由重力與毛細現象的作用, 帶著試樣成分在固定相移動, 吸附力較大的成分移動速率較慢, 滯留於管柱中的時間較長, 吸附力較小的成分移動速率較快, 滯留於管柱中的時間較短。將沖提出的溶液分段收集, 再以薄層色層分析法加以鑑定, 並將具有相同成分的溶液混和, 除去溶劑後即得分離出的各種成分。

管柱層析的分離管柱通常為玻璃管, 將已經用沖提劑潤濕的吸附性固態填充物, 例如具高極性的矽膠, 裝填入玻璃管中, 作為固定相, 欲分離的試樣由管柱頂端加入, 利用沖提劑帶著試樣成分移動, 達到分離的效果 (圖 30-1)。

本實驗以葉片汁液作為待分離試樣, 先利用薄層層析法了解不同色素的分離情況 (圖 30-2), 再利用相同比例的沖提劑將汁液中的葉綠素 A、葉綠素 B 與胡蘿蔔素分離。



▲ 圖 30-1 管柱層析示意圖



▲ 圖 30-2 葉片汁液中色素的分離

30-2 藥品與器材



1. 藥品

試藥名稱	規格或配製方法	數量 / 組
試樣 (葉片汁液)	以丙酮萃取	10 mL
矽膠 (固定相)	230 ~ 400 網目	20 ~ 50 g (視玻璃管柱體積大小做調整)
丙酮	試藥級	
正己烷	試藥級	
沖提劑 (移動相)	丙酮與正己烷以體積比 3 : 1 均勻混和	依實驗需求 (約 100 ~ 200 mL)

2. 器材

器材名稱	規格	數量 / 組
玻璃管柱	玻璃製	1 支
TLC 片	5 × 2 cm	數片
展開槽	玻璃製	1 個
毛細管 (兩端開口)	玻璃製	數支
鑷子	金屬製	1 支
樣品瓶 (含蓋)	25 mL	1 個
量筒	10 mL	2 個
錐形瓶	125 mL	1 個
玻棒	15 cm	1 支
滴管 (含橡皮帽)	玻璃製	數支
漏斗	直徑 5 cm	1 支
研鉢與杵	瓷製	公用
鐵架	鐵製	1 支
廣用夾	金屬製	2 支
橡皮管	橡膠製 (敲打管柱用)	1 個
海砂 (或硫酸鈉)	30 ~ 50 網目	適量
試管	100 × 13 mm	30 支
試管架	金屬製	1 個

30-3 實驗步驟



由葉片中萃取汁液

1. 秤取約 2 公克的乾淨綠色葉片，剪成小碎片並置於研鉢中，倒入約 10 mL 的丙酮，研磨至溶液呈深綠色 (圖 30-3)，以滴管吸取溶液，存放於樣品瓶中，為本實驗試樣，蓋上瓶蓋備用 (圖 30-4)。



▲圖 30-3 研磨葉片



▲圖 30-4 汁液存放於樣品瓶中

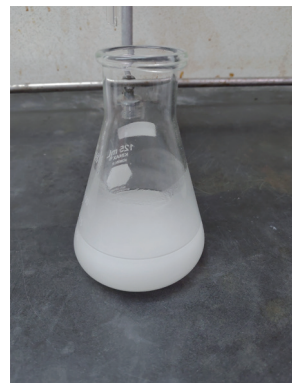
薄層色層分析法測試色素分離情況

2. 以毛細管沾取步驟 1 之試樣，點於 TLC 片上，依薄層色層分析法的步驟，利用沖提劑將試樣展開，觀察色素分離情況，可作為管柱層析之參考。

管柱中矽膠的填充

3. 秤取約 20 公克的矽膠 (註 1)，置於錐形瓶中，倒入約 50 毫升沖提劑並攪拌均勻至稀泥狀 (圖 30-5)。

註 1：矽膠的用量可根據管柱體積大小、試樣分離的難易程度作調整。



▲圖 30-5 將矽膠與沖提劑均勻混合

4. 於乾燥之玻璃管柱底部填充少量棉花 (圖 30-6)(註 2)，以廣用夾固定於鐵架上 (圖 30-7)，並以適量沖提劑潤濕管柱內壁，管柱下方放置一燒杯盛接沖提劑。

註 2：棉花使用量需視管柱大小決定，太少或太鬆會造成固定相的流失，太多或太緊會造成流速過慢，分離時間過長。



▲圖 30-6 玻璃管柱底部填充少量棉花



▲圖 30-7 將玻璃管柱固定於鐵架上

5. 將步驟 3 的矽膠填充物倒入玻璃管柱中 (圖 30-8)，並以洗瓶內的沖提劑將殘留於錐形瓶與管柱壁上之矽膠沖洗入管內 (圖 30-9)。



▲圖 30-8 將矽膠填充物倒入玻璃管柱



▲圖 30-9 將殘留於管柱壁上之矽膠沖洗入管內

6. 打開管柱開關，使沖提劑流下，並以橡皮管敲打管柱使氣泡溢出 (圖 30-10)，讓矽膠填充物更加緊實。
7. 待沖提劑液面與矽膠填充物頂端約達水平時 (圖 30-11)，關閉管柱開關，再以橡皮管敲打管柱，因氣泡溢出，沖提劑液面高於矽膠填充物頂端 (圖 30-12)。



▲ 圖 30-10 以橡皮管敲打管柱使氣泡溢出



▲ 圖 30-11 沖提劑液面與矽膠填充物頂端達水平



▲ 圖 30-12 沖提劑液面高於矽膠填充物頂端

8. 打開管柱開關，重複步驟 7，直到以橡皮管敲打管柱後，沖提劑液面不再高於矽膠填充物頂端。
9. 倒入海砂作為緩衝層 (圖 30-13)(註 3)，並以滴管吸取少量沖提劑小心將殘留於管柱壁上之海砂沖洗入管內，打開管柱開關，使沖提劑液面與矽膠填充物頂端約達水平，關閉管柱開關，此時海砂層高約 0.5 cm (圖 30-14)。

註 3：倒入海砂時不可破壞矽膠填充物的表面，須維持表面平整。



▲ 圖 30-13 倒入海砂作為緩衝層

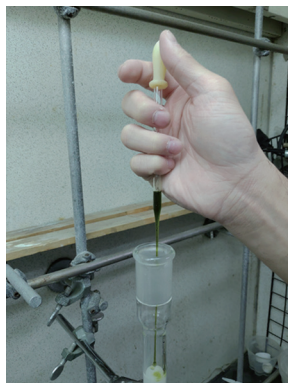


▲ 圖 30-14 高約 0.5 cm 的海砂

以移動相沖提來分離混合試樣

10. 以滴管吸取約 5 mL 試樣沿著管壁以環形方式小心加入 (圖 30-15)，打開管柱開關，當試樣液面與矽膠填充物頂端達水平時 (圖 30-16)，關閉管柱開關，以少量沖提劑將殘留於管柱壁上之試樣小心沖洗入管內 (圖 30-17) (註 4)。

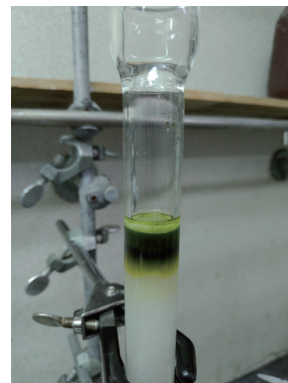
註 4：沖提劑的用量不可過多，以免造成分離區帶變寬，沖洗時亦不可破壞緩衝層表面的平整。



▲ 圖 30-15 以滴管吸取試樣沿著管壁以環形方式小心加入



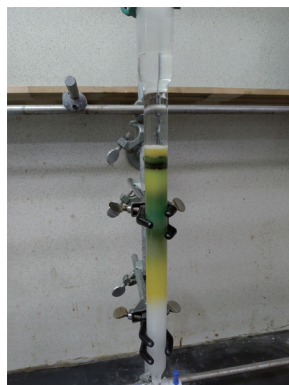
▲ 圖 30-16 試樣液面與矽膠填充物頂端達水平



▲ 圖 30-17 管柱壁上無殘留試樣

11. 打開管柱開關，待沖提劑液面與矽膠填充物頂端達水平時，於管柱中小心加入沖提劑 (註 5)，觀察沖提過程中管柱內的顏色變化 (圖 30-18)，並以試管收集流出之溶液 (圖 30-19)，直到管柱中具顏色的溶液均沖提出來，依收集先後順序分別置於試管架中 (圖 30-20)。

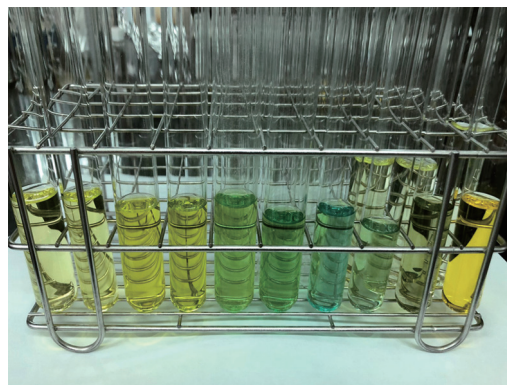
註 5：加入沖提劑時不可破壞緩衝層表面的平整 (可沿著管壁以環形方式加入)，沖提的過程中須注意不可讓沖提劑液面低於矽膠填充物，需隨時補充沖提劑。



▲ 圖 30-18 觀察沖提過程中管柱內的顏色變化



▲ 圖 30-19 以試管收集流出之溶液



▲ 圖 30-20 將沖提出之溶液收集於試管中

以薄層色層分析法確認分離結果

12. 收集完成後，用毛細管分別在 TLC 片上點上混合物試樣與欲檢驗之試管內溶液 (註 6)，以沖提劑為展開液，依薄層色層分析法之操作步驟進行檢驗，以判定葉綠素 A、葉綠素 B 與胡蘿蔔素的分離效果。

註 6：若試樣點濃度太低，可重複點樣數次，唯試樣點擴散直徑不可大於 2 mm。

注意事項

1. 本實驗因使用到矽膠與揮發性高的有機溶劑，建議於抽氣櫃中進行。
2. 為加快實驗進行，教師可視情況利用幫浦於沖提液面上施加壓力提高沖提速度。
3. 實驗結束後，可用幫浦將沖提劑壓乾，或將玻璃管柱倒夾於燒杯上方，待溶劑滴乾，矽膠填充物即可順利倒出，並棄置於廢固體回收桶中，廢液也需倒入指定回收桶中回收。

30-4 實驗結果



1. 葉片中萃取汁液

葉片重 = _____ g，萃取汁液體積 = _____ mL

2. 管柱填充

矽膠重 = _____ g，固定相 (矽膠填充物) 高度 = _____ cm

3. 沖提過程中，由沖提速度快至慢，列出管柱內的試樣顏色

4. 薄層色層分析法確認色素 R_f 值

胡蘿蔔素 R_f 值：

葉綠素 A 之 R_f 值：

葉綠素 B 之 R_f 值：

30-5 問題與討論



1. 本實驗所使用的固定相與移動相沖提劑分別為何？
2. 請簡述管柱填充時須注意的事項。
3. 依色素之 R_f 值，試比較三種色素之極性大小。

生活應用題

菠菜中含有許多色素，包含葉綠素、葉黃素、胡蘿蔔素等。某生欲利用色層分析法將色素單獨分離出來，依本實驗內容，請簡述將色素分離純化的過程。