

水中鹼度檢測方法—滴定法

中華民國92年11月24日環署檢字第0920085112號公告

自公告日起實施

NIEA W449.00B

一、方法概要

水之鹼度是其對酸緩衝能力（Buffer capacity）的一種度量。將水樣以校正過之適當 pH 計或自動操作之滴定裝置，並使用特定之 pH 顏色指示劑，在室溫下以標準酸滴定樣品到某特定的 pH 終點時，所需要標準酸之當量數即為鹼度（註 1）。

二、適用範圍

本方法適用於地面水體（不包括海水）、地下水、放流水及廢（污）水中鹼度之檢驗。

三、干擾

- （一）皂類、油性物質、懸浮固體或沈澱物質，會包覆電極，而造成電極反應遲鈍。可延長加入滴定劑之間隔時間，使電極達到平衡或經常清洗電極。
- （二）如果樣品含有自由餘氯，則加入 0.05 mL（約 1 滴）0.1 M 硫代硫酸鈉溶液，或以紫外光線照射破壞之。

四、設備及材料。

- （一）電位滴定計（Potentiometric titrator）：使用玻璃電極可讀至 0.05 pH 單位之 pH 計或其它電子式自動 pH 滴定裝置。依原廠或供應商所提供的指引，執行校正及量測。特別注意溫度補償及電極之維護。如果未附溫度自動補償者，則滴定溫度須控制在 25 ± 5 °C。
- （二）滴定用容器：大小及型式應依據所使用電極及樣品量之大小，保持樣品以上的空間愈小愈好，但其空間須允許滴定操作及電極感測部分可全部浸入。對於傳統的電極，可使用不具倒嘴之 200 mL 高型 Berzelius 燒杯。燒杯需以具三孔之瓶塞栓塞，供插入二支電極及滴管用。如為使用小型組合式的玻璃電極，則需使用 125 mL 或 250 mL 附二孔瓶塞之三角錐瓶。
- （三）電磁攪拌器。

- (四) 移液管或經定期校正之自動移液管。
- (五) 定量瓶。
- (六) 滴定管： 50、25、10 mL 或使用自動滴定裝置。
- (七) 聚乙烯瓶：1 L。
- (八) 分析天平：可精秤至 0.1 mg。

五、試劑

- (一) 試劑水：不含二氧化碳的去離子蒸餾水（經煮沸 15 分鐘且已冷卻至室溫），其最終之 pH 值應 ≥ 6.0 且其導電度應在 $2 \mu\text{mhos/cm}$ 以下。用以製備空白樣品、儲備或標準溶液、標定及所有稀釋之用水。
- (二) 碳酸鈉溶液 (Na_2CO_3)，約 0.05 N：乾燥 3 至 5 g 一級標準品碳酸鈉（於 250°C 4 小時；再於乾燥器中冷卻）。取上述無水碳酸鈉 $2.5 \pm 0.2 \text{ g}$ （精確至 mg），置入 1 L 量瓶，以試劑水加至標線，溶解並混合。保存期限不可超過一星期。
- (三) 標準硫酸或鹽酸溶液，0.1 N：稀釋 2.8 mL 濃硫酸 或 8.3 mL 濃鹽酸至 1 L。

標準酸標定方法：

取 40.00 mL 碳酸鈉溶液，置於燒杯內，加約 60 mL 試劑水，再以電位滴定計滴定至 pH 值為 5。取出電極，清洗電極，並收集清洗液於同一燒杯內，覆蓋錶玻璃緩緩的煮沸 3 至 5 分鐘，冷卻至室溫，清洗錶玻璃於燒杯內，以配製之標準酸溶液滴定至 pH 轉折點時，即為滴定終點。

計算標準酸之當量濃度：

$$\text{當量, N} = \frac{A \times B}{53.00 \times C}$$

A：配製碳酸鈉溶液（0.05 N）時，1 L 量瓶中碳酸鈉的重量（g）。

B：使用碳酸鈉溶液之體積（mL）。

C：滴定時使用標準酸溶液之體積（mL）。

爾後計算時使用所測得之當量濃度或將濃度調整至 0.1000 N（1 mL 0.1000 N 溶液 = 5.00 mg CaCO_3 ）。

(四) 標準硫酸或鹽酸溶液，0.02 N：以試劑水稀釋 200.0 mL 0.1000 N 標準酸溶液至 1 L。以 15.0 mL 0.05 N 碳酸鈉溶液，用電位滴定計來標定。標定步驟遵循前述 (三) 的步驟；1 mL = 1.00 mg CaCO₃。

(五) 第一階段 pH 8.3 指示劑溶液

- 1、酚酞溶液：溶解 0.5 g 酚酞 (Phenolphthalein) 於 50 mL 95 % 乙醇或異丙醇，加入 50 mL 試劑水。
- 2、間甲酚紫指示劑溶液 (Metacresol purple indicator solution)：溶解 100 mg 間甲酚紫於 100 mL 試劑水中。

(六) 第二階段 pH 4.5 指示劑溶液

- 1、溴甲苯酚綠指示劑溶液 (Bromcresol green indicator solution)：溶解 100 mg 溴甲酚綠鈉鹽 (Bromcresol green sodium salt)，於 100 mL 試劑水中。
- 2、溴甲酚綠 — 甲基紅混合指示劑 (Mixed bromcresol green-methyl red indicator solution)：可使用水溶液或酒精溶液。

溶解 100 mg 溴甲酚綠鈉鹽 (Bromcresol green sodium salt) 及 20 mg 甲基紅鈉鹽 (Methyl red sodium salt) 於 100 mL 試劑水或 95 % 乙醇或異丙醇。

(七) 硫代硫酸鈉 (Na₂S₂O₃ · 5H₂O) 溶液，0.1 N：溶解 25 g 硫代硫酸鈉，再以試劑水稀釋至 1000 mL。

(八) 鹼度查核標準溶液：稱取不同於五、(二) 來源之試藥級無水碳酸鈉 0.106 g，置入 1 L 量瓶，以試劑水加至標線，溶解並混合，1 mL = 0.10 mg CaCO₃。亦可依比例自行配製其他適當濃度標準溶液，或使用具保存期限及濃度證明文件之市售標準溶液。

六、採樣及保存

樣品採集於 PE 或硼矽玻璃瓶，水樣應完全裝滿瓶子，然後鎖緊瓶蓋，宜貯存於約 4 °C 之低溫。當曝露於空氣中樣品可能會產生微生物作用，失去或得到 CO₂ 或其他氣體，故樣品之分析應儘可能在一日內完成，絕不可超過 48 小時。若有生物性作用影響的疑慮時，應在 6 小時內分析。同時應避免樣品攪動、搖動及在空氣中曝露過長。

七、步驟

(一) 樣品鹼度測定

1. 準備樣品及 pH 計或電位滴定計等自動滴定裝置，並選擇適當的樣品量及適當的當量濃度標準硫酸或鹽酸溶液（註 2）。

(1) 如使用之 pH 計等未附溫度自動補償者，則滴定溫度須予控制，應先將樣品回溫至室溫。

(2) 使用一吸管將 50.0 (100.0 或其他適量) mL 的樣品吸取至三角錐瓶（吸管尖端靠近瓶底再排出樣品）。因樣品中鹼度的範圍可能很大，一般可先做預試驗滴定，以決定適當的樣品量大小（註 3）及適當的標準酸（硫酸或鹽酸）當量濃度（0.02 N 或 0.1 N）滴定液。

2. 測量樣品 pH 值

(1) 以試劑水清洗 pH 計的電極及滴定用容器，丟棄清洗液。

(2) 以試劑水潤洗電極，再以柔軟面紙輕輕拭乾後置入水樣中，每次更換水樣均應先將電極淋洗乾淨並拭乾。

(3) 加數滴第一階段 pH 8.3 指示劑溶液。

(4) 加入適當當量的標準酸（硫酸或鹽酸）溶液，以 0.5 mL 或更少的增加量，使 pH 改變量在小於 0.2 pH 單位的增加量。在每一添加後，以磁性攪拌器緩和攪拌完全混合，避免濺起，滴定至預先選擇之 pH 固定讀值（pH 值為 8.3），使顏色由此粉紅色變為無色，並呈持久性無色之特性當量終點（見表二）。

(5) 記錄 pH 值 8.3 時之標準酸滴定量， A_1 (mL)。

(6) 加數滴第二階段 pH 4.5 指示劑溶液。

(7) 再繼續加入標準酸滴定溶液及測量 pH 值，直至 pH 4.5 以下，顏色明顯變化之特定終點，紀錄 pH 值 4.5 之標準酸滴定量， A_2 (mL)。

(二) 低鹼度樣品的電位滴定計滴定

鹼度低於 20 mg/L 樣品，最好以電位計法測定（可避免在終點時由 CO_2 所造成的假終點判斷）。取 100 至 200 mL 樣品於適當容器內，並使用 10 mL 滴定管盛裝 0.02 N 標準酸小

心滴定之。在 pH 值 4.3 至 4.7 範圍內，停止滴定，然後紀錄所用標準酸滴定液的體積 B (mL) 及精確的 pH 值。續再小心添加滴定液，使 pH 值確實減少 0.3 pH 單位，然後再紀錄標準酸滴定液所滴定之體積量 C (mL)。

八、結果處理

(一) 電位滴定至終點 pH

鹼度滴定至 pH 4.5 (或 pH 8.3) (mg CaCO₃/L)

$$= \frac{A_2 \text{ (或 } A_1) \times N \times 50,000}{V}$$

或

$$\text{鹼度 (mg CaCO}_3\text{/L)} = \frac{A \times t \times 1,000}{V}$$

A：使用標準酸的體積 (mL) (A₁：達到 pH 8.3 時，所使用標準酸的體積；A₂：達到 pH 4.5 時，所使用標準酸的體積)

N：標準酸的當量濃度

t：標準酸滴定濃度 (mg CaCO₃/L)

V：樣品體積 (mL)

(二) 低鹼度樣品的電位滴定計滴定

$$\text{總鹼度 (mg CaCO}_3\text{/L)} = \frac{(2B - C) \times N \times 50,000}{V}$$

B：第一次記錄 pH 之滴定液體積 (mL)

C：使達到比第一次記錄 pH 值時，再降低 pH 0.3 單位之所有滴定液體積 (mL)

N：標準酸的當量濃度

V：樣品體積 (mL)

九、品質管制

(一) 在檢測每個樣品時，電極應以試劑水完全洗淨。

(二) 空白分析：每批次或每十個樣品至少應執行一個空白樣品分析。

(三) 查核樣品分析：每批次或每十個樣品至少應執行一個查核樣品分析，並求其回收率。

十、精密度及準確度

單一實驗室針對鹼度參考樣品之精密度與準確度檢測結果，見表一。

十一、參考資料

American Public Health Association, American Water Works Association & Water Pollution Control Federation. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed., Method 2320 B, pp. 2 – 26 ~ 2 – 29, APHA, Washington, D.C., USA, 1998.

註 1、滴定終點所選擇的 pH 值有二，即 pH 值 8.3 及 4.5。

在滴定的第一階段以酚酞 (Phenolphthalein) 或間甲酚紫 (Metacresol purple) 為指示劑，選擇 pH 值 8.3 為終點，此時碳酸根 (CO_3^{2-}) 轉為碳酸氫根 (HCO_3^-) 的當量點，習慣稱為酚酞鹼度 (Phenolphthalein alkalinity) 或 p 鹼度。

而第二階段滴定以溴甲酚綠指示劑 (Bromocresol green indicator) 或溴甲酚綠 — 甲基紅混合指示劑 (Mixed bromocresol green - methyl red)，滴定至 pH 值 4.5 終點，此時碳酸氫根 (HCO_3^-) 轉變為碳酸 (H_2CO_3) 的當量點，此時以相當於鹼度濃度為一升含有碳酸鈣 (CaCO_3) 毫克數，計算出之鹼度稱為總鹼度 (Total alkalinity) 或 T 鹼度。

註 2、在廢水中鹼度範圍很大，故樣品取量的大小及使用的滴定酸當量濃度常無法固定。建議先做預備試驗滴定，以決定適當樣品量大小及標準酸滴定液的當量。

a、當使用樣品有效體積小至允許陡峭的終點，由使用一有效大量體積滴定液 (20 mL 或更多滴定量，使用 50 mL 的滴定管) 可以得相對的精確體積量。

b、對於樣品的鹼度值小於 1000 mg CaCO_3 / L，選擇一體積小於 50 mg CaCO_3 當量鹼度及 0.02 N 標準硫酸或鹽酸

滴定液。

c、對於鹼度大於約1000 mg CaCO₃/L，使用一份含有鹼度當量小於 250 mg CaCO₃ 及 0.1 N 標準硫酸或鹽酸滴定液。

註 3、不可使用過濾、稀釋、濃縮或其它方式而改變樣品，以避免干擾。

註 4、廢液分類處理原則一本檢驗廢液依一般無機廢液處理。

表一 單一實驗室針對鹼度參考樣品之檢測結果

| 配製值 (mg/L) | 測值平均 值 (mg/L) | 精密度 (RSD) % | 準確度 (X) % | 分析次數 (n) |
|---------------|---------------------|-------------------|--------------|-------------|
| 15.2 | 14.9 | 9.43 | 97.6 ± 9.2 | 7 |
| 33.0 | 33.6 | 0.45 | 101.9 ± 0.5 | 3 |
| 48.5 | 49.6 | 3.14 | 102.4 ± 3.2 | 12 |
| 60.2 | 61.4 | 2.71 | 102.5 ± 2.8 | 9 |
| 91.8 | 92.9 | 3.17 | 101.2 ± 3.2 | 6 |

表二 指示劑顏色變化參考表

| 指示劑 | PH 變化範圍 | 顏色變化 |
|------------|-----------|--------|
| 酚酞 | 8.2 — 9.8 | 無 □ 粉紅 |
| 間甲酚紫 | 7.6 — 9.2 | 黃 □ 紫 |
| 溴甲酚綠 | 3.8 — 5.4 | 黃 □ 藍 |
| 溴甲酚綠 — 甲基紅 | 5.1 | 紅 □ 藍 |