

水中總硬度檢測方法—EDTA 滴定法

中華民國95年7月21日環署檢字第0950058417號公告

自中華民國95年10月15日起實施

NIEA W208.51A

一、方法概要

在含有鈣和鎂離子且 pH 值維持在 10.0 ± 0.1 的水溶液中，加入少量指示劑（如 Eriochrome Black T 或 Calmagite）後，水溶液即呈酒紅色。若以 乙二胺四乙酸（Ethylenediaminetetraacetic acid，簡稱 EDTA）之二鈉鹽溶液滴定水溶液，至所有的鈣和鎂都被螯合時，溶液由酒紅色轉為藍色，即為滴定終點，由於水溶液中必須有微量鎂離子存在，指示劑才能在達到滴定終點時清楚且明顯的變色，因此為確保水溶液中含有足量鎂離子，必須先在緩衝溶液中添加微量 EDTA 之鎂鹽，再以樣品空白分析扣除此添加量。

二、適用範圍

本方法可適用於飲用水、地面水、地下水、家庭污水及放流水中總硬度之檢測。但若水樣中重金屬之濃度高於下述表一所示之濃度值時，則本方法不適用。為避免使用過高量之 EDTA 滴定溶液，高濃度之水樣得稀釋後檢測之。

三、干擾

- （一）有些金屬離子會使滴定終點褪色、不明顯或消耗 EDTA，而造成干擾，因此滴定前加入特定的抑制劑，將可減少此干擾。例如抑制劑 MgCDTA（五、（二）、3） 能具選擇性與重金屬干擾物質產生螯合反應而釋放出鎂離子，在確認釋放出的鎂離子不會明顯增加總硬度之測值時，MgCDTA 可用來替代其他有毒性或臭味之抑制劑。若重金屬或多磷酸鹽的濃度低於表一所示之濃度值時，可選用抑制劑 I （五、（二）、1） 或 II （五、（二）、2） 作為抑制劑。【注意：氰化鈉（抑制劑 I）有劇毒性，非必要時儘量以其他抑制劑替代。】

表一、各種抑制劑所容許干擾物質之最大濃度¹

干擾物質	干擾物質之最大容許濃度 (mg/L)	
	抑制劑 I	抑制劑 II
鋁	20	20
鉍	※ ²	※
鎘	※	20
鈷	20 以上	0.3
銅	30 以上	20
鐵	30 以上	5
鉛	※	20
錳 (Mn ²⁺)	※	1
鎳	20 以上	0.3
錮	※	※
鋅	※	200
多磷酸鹽		10

1、以 25 mL 水樣稀釋至 50 mL 為例。

2、若含本項干擾物質會高估硬度值。

- (二) 懸浮或膠體有機物質也會干擾滴定終點，可將 25 mL 或適量水樣在水蒸氣浴上蒸乾，然後在 550 °C 之高溫爐中加熱至有機物質全部被氧化。將殘渣溶於 20 mL 1 N 鹽酸中，再以 1N 之氫氧化鈉溶液中中和至 pH 7，以蒸餾水稀釋至 50 mL，冷卻至室溫，再依七、(二)之步驟進行檢測。
- (三) 當 pH 值超過某一程度時，可能造成碳酸鈣或氫氧化鎂沈澱和滴定終點之漂移，使所得的結果偏低。本方法須將 pH 控制在 10.0 ± 0.1，須於加入緩衝溶液後 5 分鐘內完成滴定，以減少碳酸鈣沈澱之生成。

四、設備

- (一) 高溫爐：可加熱至 550 °C 以上者。
- (二) 天平：可精秤至 0.1 mg。
- (三) pH 計：可準確至小數點一位。
- (四) 滴定管。
- (五) 三角燒瓶：250、500 mL 或其他適當體積者。

五、試劑

(一) 緩衝溶液

- 1、緩衝溶液 I：溶解 16.9 g 氯化銨於 143 mL 濃氫氧化銨中，加入 1.25 g EDTA 之鎂鹽（市售品），以試劑水定容至 250 mL。
- 2、緩衝溶液 II：如無市售 EDTA 之鎂鹽，可溶解 1.179 g 含二個結晶水之 EDTA 二鈉鹽（分析級）和 0.780 g 硫酸鎂（ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）或 0.644 g 氯化鎂（ $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）於 50 mL 蒸餾水中，將此溶液加入含 16.9 g 氯化銨和 143 mL 濃氫氧化銨之溶液內，混合後以試劑水定容至 250 mL。
緩衝溶液 I 和 II 應儲存於塑膠或硼矽玻璃容器內蓋緊，以防止氨氣散失及二氧化碳進入，保存期限為一個月。當加入 1 至 2 mL 緩衝溶液於水樣中仍無法使水樣在滴定終點之 pH 為 10.0 ± 0.1 時，即應重新配製該緩衝溶液。
- 3、緩衝溶液 III：本緩衝溶液較緩衝溶液 I 無臭味且穩定，但因反應較慢，無法提供較佳之滴定終點。其配製方法係將 55 mL 濃鹽酸與 400 mL 試劑水混合後，在緩慢攪拌中加入 300 mL 2-氨基乙醇（2-Aminoethanol），再加入 5.0 g EDTA 之鎂鹽，以試劑水定容至 1 L。（註 1）

(二) 抑制劑：大多數之水樣不須使用抑制劑，若水樣中含干擾之離子時，則須加入適當之抑制劑，使滴定終點之顏色變化清楚而明顯。

- 1、抑制劑 I：以緩衝溶液或 0.1N 之氫氧化鈉溶液調整酸性水樣至 pH 6 以上，加入 0.250 g 粉末狀之氰化鈉，再加入足量緩衝溶液以調整 pH 至 10.0 ± 0.1 。（注意：氰化鈉有劇毒性，非必要時應儘量以其他抑制劑替代；使用時必須特別小心，並避免加入酸性溶液以防劇毒性之氰化氫揮發出來。含氰化物之廢液應另外儲存處理。）
- 2、抑制劑 II：溶解 5.0 g 含九個結晶水之硫化鈉（ $\text{Na}_2\text{S} \cdot$

9H₂O) 或 3.7 g 含五個結晶水之硫化鈉 (Na₂S · 5H₂O) 於 100 mL 試劑水中，因為此抑制劑會被空氣氧化而變質，須用橡皮塞塞緊以防止空氣進入，水樣中如有高濃度之重金屬存在，會與此抑制劑形成硫化物沈澱，而使滴定終點模糊。進行一般水樣測定（七、（二））時，若有干擾物質存在，可加入 1 mL 抑制劑 II。

3、MgCDTA：1,2-環己烷二胺基四乙酸之鎂鹽 (Magnesium salt of 1,2-cyclohexanediaminetetraacetic acid)：每 100 mL 水樣加入 0.250 g Mg CDTA，使其完全溶解後，才加入緩衝溶液。市面上配好之緩衝溶液與抑制劑的混合物亦可使用，惟此類混合物在滴定时須能維持 pH 於 10.0 ± 0.1，才可使水樣有明顯的滴定終點。

(三) 指示劑：很多種指示劑溶液已被認同，如果分析者能證實它們可產生正確值時即可使用。一般而言，指示劑以使用少量而且可得到明顯之滴定終點為宜，其最佳濃度則由分析者自行決定。茲提供幾種液態指示劑供分析者參考（註 2）：

1、Eriochrome Black T[1-(1-hydroxy-2-naphthylazo)-5-nitro-2-naphthol-4-sulfonic acid 之鈉鹽]：溶解 0.5 g 乾燥粉末狀 Eriochrome Black T 於 100 g 三乙醇胺 (Triethanolamine) 或 2-甲氧基甲醇 (2-Methoxymethanol) 中，每 50 mL 被滴定溶液中加入 2 滴此指示劑。必要時可調整用量。（注意：為減少誤差，指示劑宜於使用前配製）

2、Calmagite[1-(1-hydroxy-4-methyl-2-phenylazo)-2-naphthol-4-sulfonic acid]：溶解 0.1 g 乾燥粉末狀 Calmagite 於 100 mL 試劑水中，此水溶液呈穩定狀態，在滴定終點時，顏色的改變和 Eriochrome Black T 一樣，且較靈敏些。每 50 mL 被滴定溶液加入 1 mL 此指示劑。必要時可調整用量。

(四) EDTA 滴定溶液，0.01 M：

1、加入 3.723 g 分析試藥級含二個結晶水之 EDTA 二鈉鹽於少量試劑水中，再以試劑水定容至 1,000 mL，並依七、（二）之步驟，以標準鈣溶液標定之。

2、EDTA 滴定溶液能自普通玻璃容器中萃取一些含有總硬度之陽離子，因此應貯存於 PE 塑膠瓶或硼矽玻璃瓶內，並定期做再標定。

(五) 標準鈣溶液：秤取 1.000 g 一級標準品之無水碳酸鈣粉末，放入 500 mL 三角燒瓶中，緩緩加入 1+1 鹽酸溶液至所有碳酸鈣

溶解。加入 200 mL 蒸餾水，煮沸數分鐘以驅除二氧化碳，冷卻後加入幾滴甲基紅指示劑，以 3 M 氫氧化銨或 1+1 鹽酸溶液調整至變色過程中的橙色。移入 1 L 量瓶中，以試劑水沖洗並定容至刻度，即得相當於 1 mL 含有 1.00 mg 碳酸鈣之標準鈣溶液。

(六) 氫氧化鈉溶液，1N 及 0.1 N (或其它適當濃度)。

六、採樣及保存

取 500 mL 水樣，盛裝於玻璃或塑膠瓶中，添加硝酸使水樣之 pH 值小於 2.0，並於 7 天內完成分析。

七、步驟

(一) 污水、廢水及含有懸浮固體之水樣應以硝酸—硫酸消化法進行前處理，其步驟如下 (註 3)：

- 1、水樣混合均勻後，取 25 mL 或適量體積於燒杯中。
- 2、加入 5 mL 濃硝酸和一些沸石，於加熱板上加熱，緩慢沸騰，蒸發至 15 至 20 mL。
- 3、加入 5 mL 濃硝酸和 10 mL 濃硫酸，於加熱板上蒸發至三氧化硫白色濃煙發生。
- 4、如溶液未澄清，則加入 10 mL 濃硝酸，重複蒸發至三氧化硫白煙發生。
- 5、繼續加熱以去除所有硝酸 (可依溶液澄清且無棕色煙發生判斷)。在消化過程中，應注意勿使水樣完全蒸乾。
- 6、冷卻後以試劑水稀釋至 50 mL，加熱至近乎沸騰，緩慢溶解可溶性鹽類，必要時以 0.45 μ m 孔徑之濾膜 (聚碳酸酯、醋酸纖維或同等級以上之材質) 過濾，最後定容至 50 mL，置於三角燒瓶，依下述七、(二) 2 至 7 之步驟繼續進行分析。

(二) 一般水樣測定

- 1、取 25 mL 或適當體積水樣 (EDTA 滴定溶液之用量不超過 15 mL 為宜) 置於三角燒瓶或其他適當容器內，以試劑水稀釋至 50 mL。
- 2、加入 1 至 2 mL 緩衝溶液，使溶液之 pH 為 10.0 ± 0.1 ，並於 5 分鐘內依下述步驟完成滴定。
- 3、加入 2 滴 Eriochrome Black T 指示劑溶液 或 1 mL Calmagite

指示劑溶液或適量乾燥粉末狀指示劑。

- 4、慢慢加入 EDTA 滴定溶液，並同時攪拌之，直至淡紅色消失。當加入最後幾滴時，每滴的間隔時間約為 3 至 5 秒，正常的情況下，滴定終點時溶液呈藍色。
- 5、滴定時如無法得到明顯之滴定終點顏色變化，即表示溶液中有干擾物質或者指示劑已變質，此時需加入適當之抑制劑或重新配製指示劑。
- 6、最好在日光或日光燈下滴定，因普通燈泡之燈光會使藍色滴定終點帶點紅色。

(三) 低總硬度水樣之滴定（視檢測需求執行）：（低總硬度水樣係指經離子交換器之流出水、其他軟水或低總硬度之自然水，亦即總硬度低於 5 mg/L 者。）

- 1、取 100 至 1,000 mL 水樣，置於三角燒瓶或其他容器。依比例加入較大量之緩衝溶液、抑制劑及指示劑（例如取 100 水樣分析時，可加入 2 至 4 mL 緩衝溶液及 4 滴 Eriochrome Black T 指示劑溶液）。
- 2、使用一微量滴管慢慢加入 EDTA 滴定溶液滴定之。並同時以同體積之試劑水，進行空白試驗。

八、結果處理

$$\text{總硬度(以碳酸鈣表示,mg/L)} = \frac{A \times B \times 1000}{V}$$

A：水樣滴定時所用 EDTA 溶液體積扣除空白分析所用 EDTA 溶液體積（mL）。

B：1.00 mL EDTA 滴定溶液所對應之碳酸鈣毫克數(mg)=

$$\frac{\text{碳酸鈣標準溶液濃度(mg/L)} \times \text{被滴定之碳酸鈣標準溶液取量體積(mL)}}{\text{滴定碳酸鈣標準溶液所使用之EDTA溶液體積(mL)} \times 1000}$$

V：水樣體積（mL）

九、品質管制

(一) 空白樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一次空白樣品分析，空白分析值應小於二倍方法偵測極限。（結果處理公式中 A 直接以水樣滴定時所用 EDTA 溶液體積代入計算）

- (二) 重複樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一次重複樣品分析，其相對差異百分比應在 15% 以內。
- (三) 查核樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一次查核樣品分析，回收率應在 85 ~ 115% 範圍內。
- (四) 添加樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一次添加樣品分析，其回收率應在 80 ~ 120% 範圍內。

十、精密度及準確度

- (一) 一種由每公升含 108 mg 鈣、82 mg 鎂、3.1 mg 鉀、19.9 mg 鈉、241 mg 氯離子、0.25 mg 亞硝酸鹽氮、1.1 mg 硝酸鹽氮、259 mg 硫酸根離子和 42.5 mg 總鹼度（由碳酸氫鈉配製）所配製而成總硬度為 610 mg/L 之合成水樣，經由 56 家美國實驗室以本方法進行檢驗，其相對標準偏差為 2.9 %，相對誤差為 0.8 %。
- (二) 國內單一實驗室分析總硬度為 610 mg/L 之合成水樣，7 重複分析之平均濃度為 606 mg/L，標準偏差為 2 mg/L，相對標準偏差為 0.4 %，相對誤差為 1.0 %；該實驗室分析自來水樣品，7 重複分析之平均濃度為 37.4 mg/L，標準偏差為 0.5 mg/L，相對標準偏差為 1.4 %，相對誤差為 2.7 %。
- (三) 國內單一實驗室參加紐西蘭 Telarc 實驗室間盲樣比測之結果及該盲樣之有關資料如下表所示：

Telarc 盲樣比測結果						國內單一 實驗室分 析結果 (mg/L)
基質	實驗室 數目	平均值 (mg/L)	中間值 (mg/L)	標準偏差 (mg/L)	相對標 準偏差 (%)	
地下水	33	63.8	63.6	2.6	4	63.2
地面水	35	52.0	51.3	2.9	6	51.3
肉類處理 廠放流水	6	87.7	86.7	4.8	5	87.4
肉類處理 廠放流水	6	73.8	73.2	3.4	5	74.5

資料來源：同本文之參考資料（三）

十一、參考資料

- (一) American Public Health Association, American Water Works Association & Water Pollution Control Federation, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed., Method 2340 - HARDNESS, pp. 2 - 36 ~ 2 - 39, APHA, Washington, D.C., USA, 1998.
- (二) American Society for Testing and Materials. 1989. Standard test method for hardness in Water. Annual Book of ASTM Standards, Vol. 11.01, pp. 170-172. ASTM, Philadelphia, Pennsylvania, USA.
- (三) Telarc. 1992. Telarc water test 9 to 13 consolidated summary. : Annual report 1991/92. Telarc, Auckland 5, New Zealand.

註 1：水樣中必須有鎂離子存在時，滴定終點之顏色變化才會清楚而明顯。為確保鎂離子之存在，緩衝溶液之配製須添加少量 EDTA 之鎂鹽。

註 2：為避免使用過量之指示劑，五.(三) 1 和 2 之指示劑均可以乾燥粉末狀使用。市面上已有這些指示劑和惰性鹽類之乾燥混合物，亦可使用。

註 3：此消化步驟不適用於無機性固體。

註 4：本檢驗相關之廢液，依一般無機廢液處理。