

崑山科技大學  
環境工程系  
學生專題製作報告

利用光度滴定法測定水中二價鉛離子濃度

指導教授： 余慶仁 老師

專題組員：	陳孟言	學號：	4000N028
	黃道遠		4000N065
	吳從宇		4000N095
	陳以衡		4000N089

中華民國 104 年 05 月

專題製作報告授權同意書  
Project Practice Report Authorization Letter

本授權書所授權之報告為本組在崑山科技大學 環境工程系 第五 組 103 學年度第 二 學期修習專題製作課程之報告。

I/We (the Principal), \_\_\_\_\_, hereby authorize Library and Information Center of KSU (the Agent) to gain access our project practice report at Department of \_\_\_\_\_ at KSU on the \_\_\_\_\_ (first/second) semester in Academic year of \_\_\_\_\_.

專題名稱(Report Title): 利用光度法測定水中二價鉛離子濃度

本組就具有著作財產權之報告全文資料，同意提供本校圖書館典藏，並同意圖書館因典藏之目的就該資料進行必要之數位化重製，且依圖書館法、著作權法規定，提供讀者利用。

The Principle agrees with not only the Agent on digital reforming the full text for repository but also the users on having the access to the report according to Library Law and Copyright Law of R.O.C.

上述授權內容均無須訂立讓與及授權契約書，依本校權之發行權為非專屬性發行權利。依本校權所為之收錄、重製、發行及學術研發利用均為無償。

The statement above is no need for making inalienable agreement and authorization contract. Copyright for the full text is non-exclusive license. The Principal would not get paid for any applications of the full text.

請勾選授權公開年限及範圍(請勾選一項):

Date of scope for publication (select either and make a check in it):

- 立即公開 (Immediate open)  
 五年後公開 (Open for access after five years)  
 三年後公開 (Open for access after three years)  
 校園內公開 (Open for access within KSU)  
 館內典藏 (For repository within the library)

指導老師簽名(Instructor's Name): 余慶仁

學生簽名(Student's Name):

學號(Student Identity No.):

吳從年  
黃道憲  
陳孟言  
陳以衡

4001095  
4001060  
4001028  
4001089

(親筆正楷/Autograph in regular script)

(務必填寫/Required field)

日期(Date): 西元 2015 年(Year) 6 月(Month) 3 日(Date)

# 利用光度滴定法測定水中二價鉛離子濃度

陳孟言、黃道遠、吳從宇、陳以衡

環境工程系

## 摘要

本專題之目的係利用光度測量與指示劑，以乙烯二胺四乙酸二鈉水溶液定量水中二價鉛離子濃度。兩種指示劑 EBT 與 PV 被使用於判斷滴定終點。若無其他基質存在時，EBT 與 PV 指示劑在波長 530 奈米具有最大的淨吸光度差異，適合用於定量水溶液中的二價鉛離子濃度。以 PV 為指示劑時，在波長 530 奈米定量二價鉛離子濃度較不受鈣離子、鎂離子、鎳離子的干擾，但受到二價銅離子之干擾。以 EBT 為指示劑，在波長 530 奈米定量二價鉛離子濃度，則易受鈣離子、鎂離子及二價銅離子之干擾。

。

**關鍵字：**光度滴定法，二價鉛離子，指示劑，基質干擾。

## 目錄

	頁數
摘要-----	I
目錄-----	II
表目錄-----	III
圖目錄-----	IV
一、緒論-----	1
二、原理-----	2
2.1 比耳定律-----	2
2.2 光度滴定-----	3
2.3 鉛離子與EDTA錯合反應及指示劑-----	3
三、實驗-----	5
3.1 實驗藥品-----	5
3.2 溶液配製-----	5
3.3 儀器設備-----	7
3.4 PH計之操作步驟-----	8
3.5 紫外光可見光光譜儀操作步驟-----	9
3.6 自動滴定儀操作與實驗-----	9
3.6.1 光度單元操作步驟-----	9
3.6.2 滴定主機操作步驟-----	10
四、結果與討論-----	13
4.1 鉛離子與指示劑之吸光度-----	13
4.2 乙烯二胺四乙酸之二鈉水溶液-----	14
4.2.1 指示劑EBT-----	14
4.2.2 指示劑PV-----	16
4.3 鎂離子-----	18
4.4 鈣離子-----	20
4.5 二價銅離子-----	22
4.6 鎳離子-----	24
4.7 光度滴定曲線-----	25
五、結論-----	32
六、參考文獻-----	33

## 表目錄

	頁數
表 3-1 實驗使用之藥品-----	8
表 4-1 指示劑水溶液與加入鉛離子標準液之 pH 值及不同波長之淨吸光度-----	13
表 4-2 不同體積之 0.025 M EDTA 加入含 EBT 與鉛離子水溶液之淨吸光度-----	14
表 4-3 不同體積之 0.05 M EDTA 加入含 EBT 與鉛離子水溶液之淨吸光度-----	15
表 4-4 不同體積之 0.025 M EDTA 加入含 PV 與鉛離子水溶液之淨吸光度-----	16
表 4-5 不同體積之 0.05 M EDTA 加入含 PV 與鉛離子水溶液之淨吸光度-----	17
表 4-6 鎂離子與 EBT、EDTA 共存水溶液之淨吸光度-----	18
表 4-7 鎂離子與鉛離子、EBT、不同體積 EDTA 共存水溶液之淨吸光度-----	18
表 4-8 鎂離子與 PV、EDTA 共存水溶液之淨吸光度-----	19
表 4-9 鎂離子與鉛離子、PV、EDTA 共存水溶液之淨吸光度-----	19
表 4-10 鈣離子與 EBT、EDTA 共存水溶液之淨吸光度-----	20
表 4-11 鈣離子與鉛離子、EBT、不同體積 EDTA 共存水溶液之淨吸光度-----	20
表 4-12 鈣離子與 PV、EDTA 共存水溶液之淨吸光度-----	21
表 4-13 鈣離子與鉛離子、PV、EDTA 共存水溶液之淨吸光度-----	21
表 4-14 二價銅離子與 EBT、EDTA 共存水溶液之淨吸光度-----	22
表 4-15 二價銅離子與鉛離子、EBT、不同體積 EDTA 共存水溶液之淨吸光度 -----	22
表 4-16 二價銅離子與 PV、EDTA 共存水溶液之淨吸光度-----	23
表 4-17 二價銅離子離子與鉛離子、PV、EDTA 共存水溶液之淨吸光度-----	23
表 4-18 鎳離子與 PV、EDTA 共存水溶液之淨吸光度-----	24
表 4-19 鎳離子與鉛離子、PV、EDTA 共存水溶液之淨吸光度-----	24
表 4-20 比較 EBT 與 PV 性質與波長 530 奈米的淨吸光度-----	25
表 4-21 以 EDTA 滴定不同成分的電解質與鉛離子共存之水溶液-----	26

## 圖目錄

	頁數
圖 2-1 指示劑 EBT 之化學結構-----	4
圖 2-2 指示劑 PV 之化學結構-----	4
圖 3-1 TOA 自動滴定儀包括 AUT-501 主機(左)與 ABT-511 滴定控制器(右) 中間為脫泡噴嘴與光度滴定單元用浸入式探棒(黑色)-----	7
圖 3-2 紫外光與可見光光譜儀 Labomed Spectro UV-VIS Double-----	8
圖 3-3 精密天平 Precisa 125A -----	8
圖 3-4 PH 計 TOA HM30-----	8
圖 3-5 安裝濾光片入光度滴定單元-----	10
圖 4-1 以 0.0166 M EDTA 滴定鉛離子水溶液所得的透光度滴定曲線-----	25
圖 4-2 以 0.0166 M EDTA 滴定鉛離子與鈣離子共存水溶液所得的透光度 滴定曲線-----	26
圖 4-3 以 0.0166 M EDTA 滴定鉛離子與鎂離子共存水溶液所得的透光度 滴定曲線-----	27
圖 4-4 以 0.0166 M EDTA 滴定鉛離子與二價銅離子共存水溶液所得的 透光度滴定曲線-----	27
圖 4-5 以 0.0166 M EDTA 滴定鈣離子水溶液的透光度滴定曲線-----	27
圖 4-6 以 0.0166 M EDTA 滴定鎂離子水溶液的透光度滴定曲線-----	28
圖 4-7 以 0.0166 M EDTA 滴定二價銅離子水溶液的透光度滴定曲線-----	28
圖 4-8 以 0.0166 M EDTA 滴定鉛離子與鎳離子共存水溶液的透光度 滴定曲線-----	28
圖 4-9 以 0.0166 M EDTA 滴定鎳離子水溶液的透光度滴定曲線-----	29
圖 4-10 比較鈣離子與鉛離子共存時對透光度滴定曲線的影響-----	30
圖 4-11 鎂離子與鉛離子共存時對透光度滴定曲線的影響-----	30
圖 4-12 鎳離子與鉛離子共存時對透光度滴定曲線的影響-----	31
圖 4-13 鎳離子與鉛離子共存時對透光度滴定曲線的影響-----	31

## 一、緒論

目前定量水體重金屬離子濃度的分析方法有原子化光譜法(包括吸收、放射或螢光)、原子化-質譜儀法及紫外線-可見光吸收光譜儀法等[1,2,3,4,5]，這些方法能準確又快速地定量常見的有毒重金屬包括鉛、汞、鉻、鎘、鎳、銅、錳等。重金屬常運用工業生產製程，具經濟價值。以鉛為例，鉛與其化合物運用於鉛蓄電池與印刷電路基板生產製程。因此工業生產過程或回收鉛蓄電池所產生之廢污常含有相當量之二價鉛離子(簡稱鉛離子)[6,7]。由於鉛離子極具毒性，在環境中易遷移，除污染水源及土壤，亦造成生物病變與破壞生態系統，所以環保法規要求這些特定工業必須確認其廢污水之鉛離子濃度達到管制標準以下，使能排放[8]。

本專題研究的目的係是以乙烯二胺四乙酸二鈉(簡稱 EDTA)水溶液滴定含二價鉛離子之待測液定量鉛離子濃度，執行方式係以含透光度測量光度滴定單元之滴定儀配合指示劑執行滴定[1,3,4]。所謂滴定係以已知濃度的標準物溶液滴加入含待測物之溶液，利用標準物與待測物產生化學反應。在滴定終點以化學反應之計量關係，定量待測物之濃度。滴定終點又稱當量點係未知溶液含有的待測物剛好與滴加入之標準物反應而耗盡。滴定終點之判定可利用指示劑在抵達滴定終點時，產生吸光度或透光度變化，予以決定滴定終點[9,10]。亦即本專題之研究構想係結合 EDTA-指示劑滴定法與可見光光度計法兩個方法定量水中的鉛離子濃度，尤其是較高濃度的含鉛廢液。以光度單元測量水溶液之透光度，判斷滴定終點較一致性。此外，光度滴定法具有簡易，較經濟之潛在優點[9,10]。

本專題報告之架構簡述如下：第二章介紹原理包括比耳定律、光度滴定及指示劑，實驗部分包括儀器設備與藥品等予第三章詳述。第四章臚列實驗結果與討論實驗現象，第五章則為結論。

## 二、原理

### 2.1 比耳定律

比耳定律常運用定量分析，該定律主要闡述吸光度  $A$  與溶液濃度  $c$  成正比之關係：若一束波長  $\lambda$  的平行光以入射光功率  $P_0$ ，射入含待測物之溶液而該溶液厚度為  $b$  cm，而溶液濃度為  $c$ ，該束平行光通過  $b$  cm 厚度含待測物溶液後之光功率  $P$ ，則溶液之吸光度 (absorbance)  $A$  與溶液濃度  $c$  及溶液厚度  $b$  具有下列關係式[1,2,3,4,5]：

$$A = \epsilon b c$$

其中  $A$  為待測物溶液對波長  $\lambda$  平行光的吸光度定義為  $A = -\log_{10} (P/P_0)$ ； $\epsilon$  為待測物溶液對波長  $\lambda$  的莫耳吸光係數 (molar absorptivity)； $b$  為溶液厚度又稱光程長度； $c$  為溶液濃度 [5]。 $P/P_0$  又稱為透光度，常以符號  $T$  代表，並以百分率 (%) 為單位。

### 2.2 光度滴定

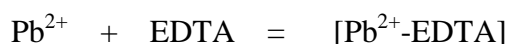
在滴定過程測量待測物溶液對特定波長的光之吸光度  $A$  或透光度  $T$  的變化，以判定滴定終點及定量待測物濃度的方法稱為光度滴定[1,2,3,4,10]。光度滴定需待測物、標準物、或者產物，三者其中之一需能吸收光且遵循比耳定律，方能決定滴定終點。若待測物、產物與標準物均不吸收光時，可加入可吸收光之適當指示劑於待測物溶液中，在抵達滴定終點時，指示劑的吸光度產生明顯且足量之變化，因此可清楚地標定滴定終點。

由於標準物滴加入待測物溶液，待測物溶液體積增加，因此對所有吸光物質包括指示劑的濃度產生稀釋效果[1,2,4]。例如，設  $V$  為待測溶液之原體積， $V_S$  為標準物之添加體積；若標準物滴加體積  $V_S$  過多，稀釋效果明顯，則必須對測得之吸光度  $A$  進行修正，即將測得之吸光度  $A$  乘  $(V+V_S)/V$ [1,2]。因此若欲降低此稀釋效應，理想滴定終點之標準物滴加體積宜應遠小待測物溶液之原體積 ( $V \gg V_S$ ，即微量添加[11]，例如， $V_S$  小於 4% 的  $V$ )，因此光度滴定特別適合體積大但低濃度之待測物溶液。此外，若待測物溶液存有不參與滴定化學反應之基質，這些基質會產生截距式干擾 (即增減吸光度背景值) 或對吸光物種之吸光度產生斜率式干擾 (即改變吸光物種之莫耳吸光係數)[11]，對於微量添加之光度滴定，這兩種基質干擾僅會變化滴定曲線形狀或數值，但對滴定終點位置並不影響[9]。



### 2.3 鉛離子與 EDTA 錯合反應及指示劑

欲定量未知水溶液中的鉛離子濃度，可配置乙烯二胺四乙酸二鈉鹽（簡稱 EDTA）標準水溶液予以滴定定量。因 EDTA 具有未鍵結之多對電子(氧與氮原子)，可與鉛離子反應產生鍵結且其化學計量關係為 1:1，即一個鉛離子只與一個 EDTA 反應產生一個錯合物[3]:



因  $\text{Pb}^{2+}$ 、EDTA 與  $[\text{Pb}^{2+}\text{-EDTA}]$  幾乎不吸收可見光，因此需加入適當指示劑於未知液的方式，判定滴定終點[9,10]。當指示劑加入未知液時，鉛離子與指示劑結合，水溶液顏色即呈現鉛離子與指示劑結合的顏色。以 EDTA 滴定此含指示劑的未知液，由於 EDTA 對鉛離子的鍵結能力強過鉛離子與指示劑的結合能力，鉛離子即與指示劑分離，而與 EDTA 產生鍵結反應。當所有鉛離子與 EDTA 反應鍵結後，水溶液顏色則變回指示劑的顏色；亦即當顏色變回指示劑之顏色時，即為滴定終點。利用滴定當量相等的概念，即可求得未知水溶液中的鉛離子濃度[9,10]。

市售指示劑種類繁多，本專題使用兩種指示劑: Erichrome Black T(簡稱 EBT)及 Pyrocatechol Violet (簡稱 PV)，其結構分別繪於圖 2-1 與圖 2-2。適宜的指示劑需具有下列條件包括(1)指示劑需能與鉛離子鍵結；(2)與鉛離子鍵結後，在適當波長之透光度具明顯變化；(3)透光度較不易受常見基質及 pH 值之干擾；(4)良好的水溶解度；(5)室溫下有化學穩定性，溶氧、光與熱不造成指示劑裂解或反應[9]。由於含鉛工業廢水亦含有鈣離子( $\text{Ca}^{2+}$ )、鎂離子( $\text{Mg}^{2+}$ )、鎳離子( $\text{Ni}^{2+}$ )、與二價銅離子( $\text{Cu}^{2+}$ )也會與 EDTA 錯合，也可能與指示劑反應。因此本專題亦測定這些陽離子是否對這二個指示劑之吸光度產生干擾，以了解指示劑的選擇性與適當吸收波長。

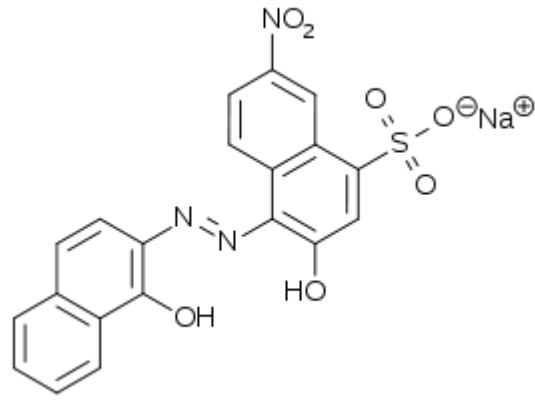


圖 2-1 指示劑 EBT 之化學結構

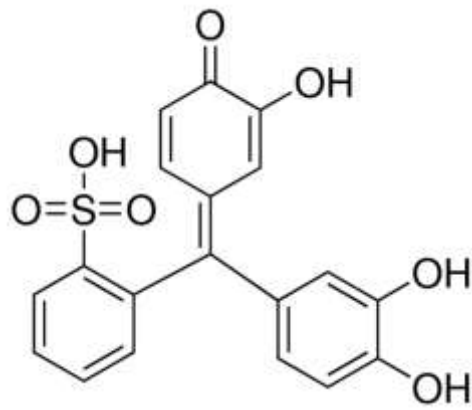


圖 2-2 指示劑 PV 之化學結構

### 三、實驗

#### 3.1 實驗藥品

本專題所採用的藥品的中英文名稱、化學式分子量及製造商詳列於表 3-1。本實驗所用之試劑水為去離子超純水。

表 3-1 實驗使用之藥品

英文名稱	化學式	中文名稱	分子量	製造廠商 或經銷商
Lead nitrate	$Pb(NO_3)_2$	硝酸鉛	331.2	Shimakyu's Pure Chemicals
Erichrome Black T(簡稱 EBT)	$C_{20}H_{12}N_3O_7SNa$	鉻黑 T	461.4	Panreac
Pyrocatechol violet (簡稱 PV)	$C_{19}H_{14}O_7S$	苯二酚紫	386.4	Panreac
ethylenediamine tetraacetic acid Disodium salt dihydrate	EDTA-二鈉鹽	乙烯二胺四 乙酸之二鈉 鹽(含兩個結 晶水)	372.34	關東化學株式 會社
Nickel Sulfate	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	六個結晶水 之硫酸鎳	262.9	Showa Chemicals
Copper sulfate	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	五個結晶水 之硫酸銅	250.04	Panreac
Magnesium Chloride	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	氯化鎂(含六 個結晶水)	203.3	Panreac
Calcium Carbonate	$CaCO_3$	碳酸鈣	100	Merck

#### 3.2 溶液配製

##### (1) EDTA 0.025 M

取 4.65 g EDTA 置於 500 mL 量瓶中，加去離子水至刻度。

##### (2) EDTA 0.05 M

取 9.30 g EDTA 置於 500 mL 量瓶中，加去離子水至刻度。

##### (3) EBT 指示劑溶液

取 0.094g EBT 置於 50 mL 燒杯中，加去離子水 50 mL。

##### (4) PV 指示劑溶液

取 0.0776 g 之 PV 置於 50 mL 燒杯中，加去離子水 50 mL。

(5) 鈣離子( $\text{Ca}^{2+}$ )水溶液 400 mg/L

取 0.5g  $\text{CaCO}_3$  置於燒杯中緩緩加 1+1 鹽酸水溶液(體積 1:1 的鹽酸與試劑水混合)至完全溶解，再加二段水至 200 mL，以 0.1N NaOH 水溶液緩慢調整到 pH=5.64，倒入 500 mL 量瓶中，加試劑水至刻度。

(6) 鎂離子( $\text{Mg}^{2+}$ )水溶液 400 mg/L

取 1.67 g  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(s)}$  置於燒杯中緩緩加 1+1 鹽酸水溶液(體積 1:1 的鹽酸與試劑水混合)至完全溶解，再加去離子水 200mL，以 0.1N NaOH 水溶液緩慢調整到 pH=6.21，倒入 500 mL 量瓶中，加試劑水至刻度。

(7) 二價銅離子( $\text{Cu}^{2+}$ )水溶液 196 mg/L

取 0.1933 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ ，置於 250 mL 量瓶中，加試劑水至刻度。

(8) 鉛離子( $\text{Pb}^{2+}$ )水溶液 207 mg/L

取 0.330 克  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  置於 1000 mL 量瓶中，加去離子水至刻度。

(9) 鎳離子( $\text{Ni}^{2+}$ )水溶液 1.0 g/L

取 0.46g  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  置於 100 mL 量瓶中，加去離子水至刻度。

(10) 鎳離子( $\text{Ni}^{2+}$ )水溶液 183 mg/L

取 18.3 mL 之  $\text{Ni}^{2+}$  水溶液 1.0 g/L 置於 100 mL 量瓶中，加去離子水至刻度。

### 3.3 儀器設備

本專題使用之儀器設備包括自動滴定儀及附屬設備包括光度滴定單元 TOA AUT-501、ABT-511、光度滴定用探棒如圖 3-1，紫外光與可見光光譜儀 Labomed Spectro UV-VIS Double 如圖 3-2，精密電子天秤 Precisa 125A 如圖 3-3，PH 計 TOA HM30 如圖 3-4。玻璃器皿與常見化學實驗用器具包括量管、燒杯、錐形瓶、漏斗、量筒、安全吸球、磁石、磁石攪拌器。



圖 3-1 TOA 自動滴定儀包括 AUT-501 主機(左)與 ABT-511 滴定控制器(右)，中間為脫泡噴嘴與光度滴定單元用浸入式探棒(黑色)



圖 3-2 紫外光與可見光光譜儀 Labomed Spectro UV-VIS Double



圖 3-3 精密天平 Precisa 125A



圖 3-4 PH 計 TOA HM30

### 3.4 PH 計之操作步驟

#### I. 溫度測定校正(當 pH 計顯示之溫度與溫度計測得溫度差異大時)

1. 以溫度計測量待測溶液溫度，記錄該溫度，取 pH=4.01，6.86，9.18 或 10.01 之標準緩衝溶液，確認待測溶液溫度與標準緩衝溶液水溫相同
2. 將 pH 電極沒入其中一種緩衝溶液中，界面小孔與薄膜需沒入液面下
3. 按 MENU，至 Temp. Calib. Executing，按 Enter
4. 以箭頭調整至 Temp. Cal. Init. 按 Enter，再以箭頭調整至 on，按 Enter
5. 以箭頭調整至 Temp. Cal. 按 Enter，再以箭頭調整至 Thermometer，利用箭頭調整至測得之溶液溫度值，按 Enter

#### II. 自動溫度校正(ATC)

1. 按 MENU，以箭頭調整至 PH MEAS. SETTING，按 Enter
2. 以箭頭調整至 Temp. Comp. 按 Enter，再以箭頭調整至 ATC，按 Enter，按 ESC 兩次回主畫面
3. 取 pH=4.01，6.86，10.01(或 9.18)之標準緩衝溶液，將 pH 電極沒入其中一種緩衝溶液中，界面小孔與薄膜需沒入液面下
4. 等 pH 值穩定，按 CAL 約 2 至 4 秒，直至螢幕出現 Now Calibrating，然後出現 End of Calibration，即表示該 pH 值校正完成

5. 重複步驟 3 至步驟 4，直至 pH 計被標準緩衝溶液校正

### III. pH 計之人工校正

1. 按 ESC，以箭頭調整至 PH MEAS. SETTING，按 Enter
2. 以箭頭調整至 Temp. Comp. 按 Enter，再以箭頭調整至 MTC，按 Enter
3. 以箭頭調整至 MTC SET 按 Enter，再以箭頭調整至溶液溫度，按 Enter
4. 按 ESC 至 PH Manual Calibration，按 Enter，進入後，先按 FUNC2(CLEAR)
5. 以箭頭調整，選擇欲校正之標準緩衝溶液，確定 pH 值穩定後，按 FUNC4(EXECUTE)，當 End of Calibration 出現，即表示該 pH 值校正完成
6. 將 pH 電極移出並清洗，再將 pH 電極沒入另一種標準緩衝溶液中，並確定溶液溫度未變
7. 重複步驟 15 至步驟 16，直至 pH 計被標準緩衝溶液校正，按 ESC 兩次，回主畫面

### IV. 待測溶液 pH 值之溫度效應修正

1. 按 MENU，以箭頭調整至 PH MEAS. SETTING，按 Enter
2. 以箭頭調整至 Temp. conv. 按 Enter，再以箭頭調整至 On，按 Enter
3. 以箭頭調整至 Coefficient 按 Enter，再以箭頭調整至欲設值(如 0.001)，按 Enter
4. 以箭頭調整至 Conv. Ref. Temp. 按 Enter，再以箭頭調整至欲報告之溫度(如 25°C 或設定為溶液溫度)，按 Enter，按 ESC，回主畫面
5. 將 pH 電極沒入待測溶液中，界面小孔與薄膜需沒入液面下，待穩定，所顯示之 pH 值即為待測溶液在欲報告之溫度的 pH 值

### 3.5 紫外光可見光光譜儀操作步驟

1. 將光譜儀之插頭接上電源並開打機（開關按鈕於儀器背面左下方）。
2. 開機後，光譜儀會自我測試檢查(system self test)約等 5 分鐘。
3. 若正常，暖機 15 分鐘後，選擇 1，Photometric Measurement。
4. 按 GOλ 並輸入欲測定之波長值。先測定試劑水吸光度，若欲歸零可按 ATZO 鍵。
5. 測定未知液吸光度。
5. 光譜儀的鍵盤功能如下：

ENTER:執行

STAT/STOP 鍵:開始或停止

ATZO:自動歸零

GOλ:選擇之波長

CE:取消

RETURN:回至上一層畫面

### 3.6 自動滴定儀操作與實驗

#### 3.6.1 光度單元操作步驟

1. 選擇適當波長之濾光片並安裝入光度滴定單元 FUT3010 內:濾片為更換方式，安裝時，插更換式濾片於本體左側面的濾片插口處，以固定螺絲鎖緊。更換濾片時，弄鬆濾片固定螺絲，拔取下濾片，安裝欲使用的新濾片並鎖緊，如圖 4-1 所示，可使

用濾光片之波長為 450、500、530、550 及 630 nm。

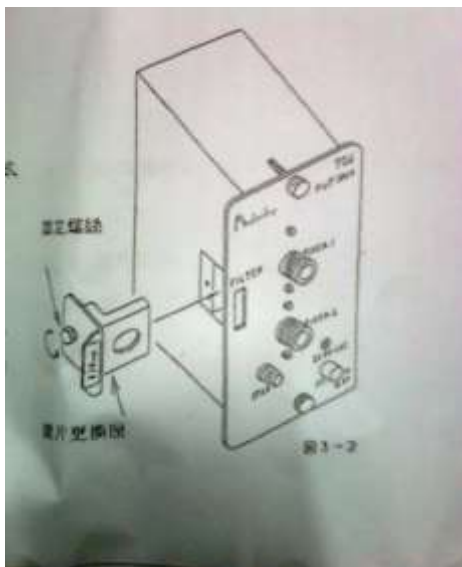


圖 3-5 安裝濾光片入光度滴定單元

- 將光度滴定單元 FUT3010 裝入自動滴定儀主機 AUT-501 內：光度滴定單元的裝卸，務必在儀器電源 OFF 的狀態下實行。先轉動與卸下主機 AUT-501 右側面的封蓋的手轉螺絲。再將光度滴定單元插入此處，並且鎖上上下兩個手轉螺絲。
- 將浸入式探棒連接光度滴定單元：將探棒兩端接頭插入於光度滴定單元的 FIBER1 與 FIBER2，並以螺絲固定。
- 開啟自動滴定儀主機 AUT-501(如下節所述)並熱機 15-20 分鐘
- 將自動滴定儀主機 AUT-501 螢幕的主畫面的「電極 CH」數值改為 3(光度滴定)，pH 計測定電極則為 1 或 2。其次，調整「電極電位」之單位為 %。
- 光度單元之歸零(Z E R O)調整：
  - 調整光度滴定單元的 ZERO 鈕成 ON。
  - 使用螺絲起子，調整 ZERO ADJ.，使畫面的電位顯示成為-1.0~ +1.0%之間之數值。
- 光度單元之全範圍(S P A N)調整：
  - 將單元的 ZERO 開關調整為 OFF。
  - 將探棒浸漬於純水的燒杯內。並確認探棒前端的空洞是否有氣泡。如有氣泡存在，應將探棒左右晃動去除氣泡。
  - 待電位指示值安定後，調整 SPAN ADJ.至 90.0~110.0%之間的數值。每次更換濾片後，請務必重新作 ZERO 調整、SPAN 調整。

### 3.6.2 滴定主機操作步驟

- 先將 AUT-501 主機插頭插入電源，其次開 AUT-501 主機的開關（於主機背面）。
- 此時 ABT-511 滴定控制器的押軸會降至下端，然後上升、停止。此時，主機螢幕會顯示主畫面(READY 畫面)，可進行滴定或各機能參數的設定。
- AUT-501 主機的鍵盤功能如下：  
STAT/STOP 鍵:滴定的開始或停止  
F1~F5 鍵:各種機能處理



1~3 鍵顯示畫面上電極 CH 的切換

◁▷鍵:顯示畫面上電極、電位單位的切換

PURGE 鍵:試藥的吐出、吸引

FEED 鍵:送印紙

4. 由標準滴定試劑瓶取下，置入標準滴定試劑，然後蓋上皮栓。
5. 將脫泡噴嘴插入吐出液塑膠管內，把吐出液塑膠管前端放入燒杯等容器中。
6. 確認吐出液塑膠管置於燒杯中後，把脫泡噴嘴向上，排除空氣閥中的空氣。
7. 依照以下操作鍵，充填標準滴定試液:按 PURGE 鍵，顯示 CH No.1=設定噴出次數(通常為 3 次填充)，按 ENTER 鍵，顯示 CH No.1=動作中(反覆所設定次數滴定的吐出、吸引的動作)，噴射動作完了後，回到主畫面。噴射動作中，如欲終止時，按 START/STOP 鍵。
8. 確認吸量器、液管、脫泡噴嘴的空氣是否完全排除。如果吸量器內的押軸凹部處殘留器泡時，請取下吸量器橫或縱搖晃，去除空氣。然後再次的實行 1 次噴射操作，完全排除空氣。
9. 在實行測試前，有必要選擇其測試上所使用的測試類型。最初的檢體測試時，有必要設定測試條件。在無變更設定的情況下，開電源後亦無須再重做設定。
10. 未知液的滴定:欲滴定未知試液，可以下列方法實行測試:

(1)按 F1 鍵選擇第 1 項，選擇滴定型(型號 No.21~50)，此型上用者可自由設定全部的滴定參數。

(2)按 F1 鍵選擇第 2 項滴定條件，依未知液之性質調整下列滴定參數:

Mode No. = 滴定型號

Comment = 註解滴定內容

Method = 滴定方法

Electrode Ch. = 電極頻道(Ch1 至 Ch3)

Burt Ch. = 滴定控制器頻道(最多 10 台)

Tit Step = 滴定段數

Tit Unit = 滴定單位(1~12)

Vald. D. 1 = 有效微分值

Cont. P. 1 = 終點判斷開始點

Del. C. = 注入量控制點

Int. T. = 等待時間

Int. S. = 等待感受

Fast Titration = 快速滴定

Pred. (Unit) = 預備注入量

Max. I. = 最大滴加量

Max. V. = 最大注入量

Conc. Calc. = 濃度計算

fT = 滴定試藥的係數

Cl = 滴定試藥的規定度

B = 空白試驗滴定量

(3)按 F2 鍵選擇第 2 項，輸入未知液的重量或體積。

11. 將磁石放入未知液中，並置於磁攪拌器上面，並起動攪拌。
12. 將脫泡噴嘴置於未知液上方滴定，探棒的玻璃封套與鏡面部分則須完全沒入。
13. 按 START/STOP 鍵執行未知液的滴定。標準滴定試液是否至已設定的最大注入量，  
滴定時的電位到達所設定的滴定停止點時會自動停止。
14. 滴定終了後，如欲測試結果的再分析，可按 F3 鍵選擇第 1 項。
15. 按 PRINT 鍵，將所有的數據列印出來，尋出當量點附近最大微分值，設定其最大微  
分值約 1/2 的數值為有效微分值。(如有 2 段以上的滴定时，應其滴定段數，按 1~5  
的順序設定有效微分值。)
16. 按 F1 鍵選擇第 2 項，將有效微分值輸入至 Vald.D.1 後，再按 F3 鍵會顯示滴定終點。  
滴定過程中，如欲終止時，按 START/STOP 鍵。

#### 四、結果與討論

##### 4.1 鉛離子與指示劑之吸光度

表 4-1 為紫外光可見光光譜儀測定兩種指示劑分別加入 30 mL 試劑水之 pH 值以及在五個不同波長之淨吸光度(扣除試劑水之吸光度)。兩種指示劑在下列波長有較強之吸收: EBT 在 550 nm, PV 則在 450 nm。若將兩種指示劑分別加入 30 mL 濃度 172.5 mg/L 的標準鉛離子水溶液, 所測得之 pH 值以及在五個不同波長之淨吸光度(扣除試劑水之吸光度), 如表 4-1 所示。

由加入指示劑之吸光度扣除未加之吸光度所得之淨吸光度變化值, 即鉛離子造成吸光度之變化值。兩種指示劑均在波長 530 nm 具有最大的淨吸光度差異: EBT 的淨吸光度變化值為-0.238, 而 PV 的淨吸光度變化為 0.170, 因此以 530 nm 為測定吸收波長可提高測量的靈敏度。另鉛離子存在造成 EBT 的 pH 值的變化較大, pH 值由 6.10 降至 5.01; 純鉛離子水溶液淨吸光度幾乎為零。

表 4-1 指示劑水溶液與加入鉛離子標準液之 pH 值及不同波長之淨吸光度

實驗編號	鉛離子 207 mg/L 溶液體積 (mL)	試劑水體積 (mL)	指示劑與體積 (mL)	pH 值	450 nm	500 nm	530 nm	550 nm	630 nm
5	無	30mL	EBT 0.5mL	6.10	0.384	0.519	0.599	0.585	0.336
6	無	30mL	PV 0.5mL	4.44	0.855	0.373	0.142	0.070	0.019
1	25 mL Pb <sup>2+</sup>	5.0 mL	EBT 0.5mL	5.01	0.343	0.335	0.361	0.363	0.181
2	25 mL Pb <sup>2+</sup>	5.0 mL	PV 0.5mL	4.26	0.735	0.475	0.312	0.229	0.071
4	25 mL Pb <sup>2+</sup>	5.0 mL	無	5.26	0.006	0.006	0.007	0.007	0.005

## 4.2 乙烯二胺四乙酸之二鈉水溶液

### 4.2.1 指示劑 EBT

表4-2為以紫外光可見光光譜儀測定不同體積的0.025M 乙烯二胺四乙酸之二鈉鹽 (EDTA)水溶液加入體積30 mL、具指示劑EBT 0.5 mL以及濃度172.5 mg/L的鉛離子水溶液之pH值以及五個不同波長之吸光度。比較實驗編號1與12，加入EDTA2.0 mL後，pH值明顯變化由5.0降至約3.0；而淨吸光度以波長500 nm與530 nm具有較大變化；EDTA加入體積小於1.2 mL之水溶液淨吸光度變化大。另比較實驗編號12與實驗編號5，純EBT之吸光度值，EBT淨吸光度受到pH值比較大，即EBT淨吸光度對pH值的變化較敏感。

表 4-2 不同體積之 0.025 M EDTA 加入含 EBT 與鉛離子水溶液之淨吸光度

實驗編號	鉛離子 207 mg/L 溶液體積 (mL)	試劑水 體積 (mL)	指示劑 與體積 (mL)	加入 EDTA 體積 (mL)	pH值	450 nm	500 nm	530 nm	550 nm	630 nm
5	無	30mL	EBT 0.5mL	無	6.10	0.384	0.519	0.599	0.585	0.336
1	25 mL Pb <sup>2+</sup>	5.0 mL	EBT 0.5mL	無	5.01	0.343	0.335	0.361	0.363	0.181
7	25mL Pb <sup>2+</sup>	5.0mL 水	EBT 0.5mL	0.4mL	3.47	0.403	0.374	0.347	0.311	0.138
8	25mL Pb <sup>2+</sup>	5.0mL 水	EBT 0.5mL	0.7mL	3.16	0.319	0.316	0.300	0.205	0.107
9	25mL Pb <sup>2+</sup>	5.0mL 水	EBT 0.5mL	1.0mL	3.12	0.320	0.371	0.377	0.339	0.11
10	25mL Pb <sup>2+</sup>	5.0mL 水	EBT 0.5mL	1.2mL	3.07	0.325	0.404	0.420	0.377	0.118
11	25mL Pb <sup>2+</sup>	5.0mL 水	EBT 0.5mL	1.5 mL	3.01	0.340	0.421	0.438	0.392	0.123
12	25mL Pb <sup>2+</sup>	5.0mL 水	EBT 0.5mL	2.0 mL	3.10	0.333	0.429	0.450	0.402	0.124
13	25mL Pb <sup>2+</sup>	5.0mL 水	無	2.0 mL	3.13	-0.006	0.000	0.000	-0.002	-0.006

表 4-3 為不同體積的 0.05M 乙烯二胺四乙酸之二鈉鹽(EDTA)水溶液加入體積 30 mL、含指示劑 EBT 0.5 mL 以及濃度 172.5 mg/L 的鉛離子水溶液之 pH 值以及五個不同波長之吸光度。表 4-2 與表 4-3 不同之處為 EDTA 濃度增加一倍，但所得實驗現象與表 4-2 相似。

表 4-3 不同體積之 0.05 M EDTA 加入含 EBT 與鉛離子水溶液之淨吸光度

實驗 編號	鉛離子 207 mg/L 溶液體積 (mL)	試劑水 體積 (mL)	指示劑 與體積 (mL)	加入 EDTA 體積 (mL)	pH值	450 nm	500 nm	530 nm	550 nm	630 nm
5	無	30mL	EBT 0.5mL	無	6.10	0.384	0.519	0.599	0.585	0.336
1	25 mL Pb <sup>2+</sup>	5.0 mL	EBT 0.5mL	無	5.01	0.343	0.335	0.361	0.363	0.181
7a	25mL Pb <sup>2+</sup>	5.0mL 水	EBT 0.5mL	0.4mL	3.45	0.336	0.358	0.355	0.321	0.121
8a	25mL Pb <sup>2+</sup>	5.0mL 水	EBT 0.5mL	0.7mL	3.16	0.351	0.457	0.485	0.436	0.140
9a	25mL Pb <sup>2+</sup>	5.0mL 水	EBT 0.5mL	1.0mL	3.23	0.348	0.458	0.487	0.438	0.141
10a	25mL Pb <sup>2+</sup>	5.0mL 水	EBT 0.5mL	1.2mL	3.14	0.359	0.462	0.488	0.438	0.144
11a	25mL Pb <sup>2+</sup>	5.0mL 水	EBT 0.5mL	1.5 mL	3.24	0.341	0.426	0.446	0.402	0.160
12a	25mL Pb <sup>2+</sup>	5.0mL 水	EBT 0.5mL	2.0 mL	3.37	0.339	0.407	0.422	0.379	0.130
13a	25mL Pb <sup>2+</sup>	5.0mL 水	無	2.0 mL	3.36	0.001	0.003	0.003	0.002	-0.002

#### 4.2.2 指示劑 PV

表4-4為以紫外光可見光光譜儀測定不同體積的0.025M EDTA水溶液加入體積30 mL、具指示劑PV 0.5 mL以及濃度172.5 mg/L的鉛離子水溶液之pH值以及五個不同波長之吸光度。比較實驗編號2與19，加入EDTA 2.0 mL後，pH值明顯變化由4.26降至約3.18；而淨吸光度以波長500、530與 550 nm具有較大變化；且加入0.4 mL EDTA 淨吸光度已下降，因此淨吸光度主要變化集中在EDTA滴加體積小於0.4 mL。

表 4-4 不同體積之 0.025 M EDTA 加入含 PV 與鉛離子水溶液之淨吸光度

實驗編號	鉛離子207 mg/L溶液體積 (mL)	試劑水體積 (mL)	指示劑與體積 (mL)	加入 EDTA 體積 (mL)	pH值	450 nm	500 nm	530 nm	550 nm	630 nm
6	無	30mL	PV 0.5mL	無	4.44	0.855	0.373	0.142	0.070	0.019
2	25 mL Pb <sup>2+</sup>	5.0 mL	PV 0.5mL	無	4.26	0.735	0.475	0.312	0.229	0.071
14	25mL Pb <sup>2+</sup>	5.0mL 水	PV 0.5mL	0.4mL	3.46	0.782	0.349	0.137	0.076	0.016
15	25mL Pb <sup>2+</sup>	5.0mL 水	PV 0.5mL	0.7mL	3.21	0.800	0.349	0.131	0.064	0.013
16	25mL Pb <sup>2+</sup>	5.0mL 水	PV 0.5mL	1.0mL	3.05	0.795	0.313	0.125	0.058	0.009
17	25mL Pb <sup>2+</sup>	5.0mL 水	PV 0.5mL	1.2mL	3.03	0.851	0.368	0.134	0.062	0.010
18	25mL Pb <sup>2+</sup>	5.0mL 水	PV 0.5mL	1.5 mL	3.03	0.802	0.345	0.124	0.057	0.008
19	25mL Pb <sup>2+</sup>	5.0mL 水	PV 0.5mL	2.0 mL	3.18	0.775	0.332	0.119	0.054	0.007
13	25mL Pb <sup>2+</sup>	5.0mL 水	無	2.0 mL	3.13	-0.006	0.000	0.000	-0.002	-0.006

表 4-5 為不同體積的 0.05M EDTA 水溶液加入體積 30 mL、具指示劑 PV 0.5 mL 以及濃度 172.5 mg/L 的鉛離子水溶液之 pH 值以及五個不同波長之吸光度。表 4-4 與表 4-5 之主要不同為 EDTA 濃度增加一倍，但所得實驗現象與表 4-4 相似。

表 4-5 不同體積之 0.05 M EDTA 加入含 PV 與鉛離子水溶液之淨吸光度

實驗編號	鉛離子 207 mg/L 溶液體積 (mL)	試劑水 體積 (mL)	指示劑 與體積 (mL)	EDTA 體積 (mL)	pH值	450 nm	500 nm	530 nm	550 nm	630 nm
6	無	30mL	PV 0.5mL	無	4.44	0.855	0.373	0.142	0.070	0.019
2	25 mL Pb <sup>2+</sup>	5.0 mL	PV 0.5mL	無	4.26	0.735	0.475	0.312	0.229	0.071
14a	25mL Pb <sup>2+</sup>	5.0mL 水	PV 0.5mL	0.4mL	3.37	0.798	0.346	0.131	0.065	0.014
15a	25mL Pb <sup>2+</sup>	5.0mL 水	PV 0.5mL	0.7mL	3.15	0.774	0.337	0.129	0.065	0.015
16a	25mL Pb <sup>2+</sup>	5.0mL 水	PV 0.5mL	1.0mL	3.13	0.800	0.346	0.131	0.066	0.016
17a	25mL Pb <sup>2+</sup>	5.0mL 水	PV 0.5mL	1.2mL	3.07	0.802	0.349	0.133	0.068	0.018
18a	25mL Pb <sup>2+</sup>	5.0mL 水	PV 0.5mL	1.5 mL	3.20	0.788	0.342	0.131	0.066	0.018
19a	25mL Pb <sup>2+</sup>	5.0mL 水	PV 0.5mL	2.0 mL	3.27	0.797	0.346	0.132	0.068	0.019
13a	25mL Pb <sup>2+</sup>	5.0mL 水	無	2.0 mL	3.36	0.001	0.003	0.003	0.002	-0.002

### 4.3 鎂離子

表 4-6 為 66.7 mg/L 鎂離子與 EBT、EDTA 共存水溶液之淨吸光度，與無鎂離子的情形(實驗編號第 5 號)相比較，除波長 450 nm 外，在其餘四個波長均有較大的淨吸光度差異。表 4-7 為鎂離子與鉛離子、EBT、不同體積之 EDTA 共存水溶液之淨吸光度；加入 EDTA 造成淨吸光度的變化較不明顯，係應 pH 值較低造成鎂離子與 EDTA 幾無反應[3]。

表 4-6 鎂離子與 EBT、EDTA 共存水溶液之淨吸光度

實驗編號	鎂離子 溶液體積 (mL)	試劑水 體積 (mL)	指示劑 體積 (mL)	EDTA 體積 (mL)	pH	450 nm	500 nm	530 nm	550 nm	630 nm
21	5mL Mg <sup>2+</sup>	25mL 水	EBT 0.5mL	無	5.81	0.330	0.327	0.322	0.303	0.177
23	5mL Mg <sup>2+</sup>	25mL 水	EBT 0.5mL	0.025M 2mL	5.75	0.344	0.342	0.329	0.306	0.153
23a	5mL Mg <sup>2+</sup>	25mL 水	EBT 0.5mL	0.05M 2mL	4.30	0.310	0.313	0.297	0.267	0.119
5	無	30mL	EBT 0.5mL	無	6.10	0.384	0.519	0.599	0.585	0.336

表 4-7 鎂離子與鉛離子、EBT、不同體積 EDTA 共存水溶液之淨吸光度

實驗編號	鎂離子 溶液體積 (mL)	鉛離子207 mg/L溶液體 積 (mL)	指示劑 體積 (mL)	EDTA 體積 (mL)	pH	450 nm	500 nm	530 nm	550 nm	630 nm
31	5mL Mg <sup>2+</sup>	25mL Pb <sup>2+</sup>	EBT 0.5mL	無	3.26	0.337	0.329	0.308	0.276	0.115
35	5mL Mg <sup>2+</sup>	25mL Pb <sup>2+</sup>	EBT 0.5mL	0.05 M 0.7 mL	4.92	0.321	0.323	0.356	0.359	0.167
36	5mL Mg <sup>2+</sup>	25mL Pb <sup>2+</sup>	EBT 0.5mL	0.05 M 1.0 mL	5.03	0.335	0.338	0.369	0.373	0.175
37	5mL Mg <sup>2+</sup>	25mL Pb <sup>2+</sup>	EBT 0.5mL	0.05 M 1.5 mL	5.18	0.344	0.345	0.381	0.386	0.181
38	5mL Mg <sup>2+</sup>	25mL Pb <sup>2+</sup>	EBT 0.5mL	0.05 M 2.0 mL	5.08	0.360	0.362	0.394	0.398	0.189
5	無	試劑水 30mL	EBT 0.5mL	無	6.10	0.384	0.519	0.599	0.585	0.336
1	試劑水 5 mL	25 mL Pb <sup>2+</sup>	EBT 0.5mL	無	5.01	0.343	0.335	0.361	0.363	0.181



表 4-8 為 66.7 mg/L 鎂離子與 PV、EDTA 共存水溶液之淨吸光度，與無鎂離子的情形相比較，淨吸光度差異很小，代表鎂離子與 PV 並無明顯反應，即不干擾滴定鉛離子。

表 4-9 為鎂離子與鉛離子、PV、不同體積之 EDTA 共存水溶液之淨吸光度。

表 4-8 鎂離子與 PV、EDTA 共存水溶液之淨吸光度

實驗編號	鎂離子 溶液體積 (mL)	試劑水 體積 (mL)	指示劑 體積 (mL)	EDTA 體積 (mL)	pH	450 nm	500 nm	530 nm	550 nm	630 nm
25	5mL Mg <sup>2+</sup>	25mL	PV 0.5mL	無	4.30	0.808	0.357	0.142	0.078	0.025
27	5mL Mg <sup>2+</sup>	25mL	PV 0.5mL	0.025M 2mL	4.25	0.834	0.360	0.135	0.067	0.020
27a	5mL Mg <sup>2+</sup>	25mL	PV 0.5mL	0.05M 2mL	4.19	0.770	0.335	0.129	0.068	0.026
6	無	30mL	PV 0.5mL	無	4.44	0.855	0.373	0.142	0.070	0.019

表 4-9 鎂離子與鉛離子、PV、EDTA 共存水溶液之淨吸光度

實驗編號	鎂離子 溶液體積 (mL)	鉛離子207 mg/L溶液 體積 (mL)	指示劑 體積 (mL)	EDTA 體積 (mL)	pH	450 nm	500 nm	530 nm	550 nm	630 nm
32	5mL Mg <sup>2+</sup>	25mL Pb <sup>2+</sup>	PV 0.5mL	無	3.27	0.820	0.356	0.134	0.068	0.020
39	5mL Mg <sup>2+</sup>	25mL Pb <sup>2+</sup>	PV 0.5mL	0.05M 0.7 mL	4.30	0.781	0.457	0.274	0.195	0.062
40	5mL Mg <sup>2+</sup>	25mL Pb <sup>2+</sup>	PV 0.5mL	0.05M 1.0 mL	4.26	0.772	0.448	0.266	0.187	0.059
41	5mL Mg <sup>2+</sup>	25mL Pb <sup>2+</sup>	PV 0.5mL	0.05M 1.5 mL	4.25	0.790	0.457	0.270	0.191	0.061
42	5mL Mg <sup>2+</sup>	25mL Pb <sup>2+</sup>	PV 0.5mL	0.05M 2.0 mL	4.20	0.814	0.468	0.275	0.193	0.062
6	無	試劑水 30mL	PV 0.5mL	無	4.44	0.855	0.373	0.142	0.070	0.019
2	試劑水 5.0 mL	25 mL Pb <sup>2+</sup>	PV 0.5mL	無	4.26	0.735	0.475	0.312	0.229	0.071

#### 4.4 鈣離子

表 4-10 為 66.7 mg/L 鈣離子與 EBT、EDTA 共存水溶液之淨吸光度，與無鈣離子的情形(實驗編號第 5 號)相比較，除波長 450 nm 外，其餘四個波長均有較大的淨吸光度差異。表 4-11 為鈣離子與鉛離子、EBT、不同體積之 EDTA 共存水溶液之淨吸光度。如同鎂離子，pH 值較低造成鈣離子與 EDTA 幾無反應[3]，加入 EDTA 後淨吸光度變化小。

表 4-10 鈣離子與 EBT、EDTA 共存水溶液之淨吸光度

實驗編號	鈣離子 溶液體積 (mL)	試劑水 體積 (mL)	指示劑 體積 (mL)	EDTA 體積 (mL)	pH	450 nm	500 nm	530 nm	550 nm	630 nm
22	5mL Ca <sup>2+</sup>	25mL	EBT 0.5mL	無	5.15	0.330	0.326	0.310	0.280	0.123
24	5mL Ca <sup>2+</sup>	25mL	EBT 0.5mL	0.025M 2mL	5.03	0.337	0.331	0.316	0.285	0.125
24a	5mL Ca <sup>2+</sup>	25mL	EBT 0.5mL	0.05M 2mL	3.76	0.283	0.307	0.293	0.270	0.122
5	無	30mL	EBT 0.5mL	無	6.10	0.384	0.519	0.599	0.585	0.336

表 4-11 鈣離子與鉛離子、EBT、不同體積 EDTA 共存水溶液之淨吸光度

實驗編號	鈣離子 溶液體積 (mL)	鉛離子207 mg/L溶液體 積 (mL)	指示劑 體積 (mL)	EDTA 體積 (mL)	pH	450 nm	500 nm	530 nm	550 nm	630 nm
33	5mL Ca <sup>2+</sup>	25mL Pb <sup>2+</sup>	EBT 0.5mL	無	3.28	0.335	0.318	0.297	0.266	0.107
43	5mL Ca <sup>2+</sup>	25mL Pb <sup>2+</sup>	EBT 0.5mL	0.05M 0.7 mL	3.00	0.316	0.325	0.315	0.287	0.131
44	5mL Ca <sup>2+</sup>	25mL Pb <sup>2+</sup>	EBT 0.5mL	0.05M 1.0 mL	3.01	0.337	0.340	0.330	0.301	0.137
45	5mL Ca <sup>2+</sup>	25mL Pb <sup>2+</sup>	EBT 0.5mL	0.05M 1.5 mL	3.14	0.328	0.330	0.320	0.291	0.137
46	5mL Ca <sup>2+</sup>	25mL Pb <sup>2+</sup>	EBT 0.5mL	0.05M 2.0 mL	3.20	0.309	0.313	0.304	0.276	0.124
5	無	試劑水 30mL	EBT 0.5mL	無	6.10	0.384	0.519	0.599	0.585	0.336
1	試劑水 5 mL	25 mL Pb <sup>2+</sup>	EBT 0.5mL	無	5.01	0.343	0.335	0.361	0.363	0.181

表 4-12 為 66.7 mg/L 鈣離子與 PV、EDTA 共存水溶液之淨吸光度，與無鈣離子的情形相比較，在淨吸光度差異很小，代表鈣離子與 PV 並無反應，即不干擾滴定鉛離子。

表 4-13 為鈣離子與鉛離子、PV、不同體積之 EDTA 共存水溶液之淨吸光度。

表 4-12 鈣離子與 PV、EDTA 共存水溶液之淨吸光度

實驗編號	鈣離子溶液體積 (mL)	試劑水體積 (mL)	指示劑體積 (mL)	EDTA 體積 (mL)	pH	450 nm	500 nm	530 nm	550 nm	630 nm
26	5mL Ca <sup>2+</sup>	25mL	PV 0.5mL	無	4.13	0.817	0.353	0.133	0.072	0.021
28	5mL Ca <sup>2+</sup>	25mL	PV 0.5mL	0.025M 2mL	4.13	0.825	0.356	0.133	0.066	0.019
28a	5mL Ca <sup>2+</sup>	25mL	PV 0.5mL	0.05M 2mL	3.74	0.613	0.277	0.099	0.048	0.012
6	無	30mL	PV 0.5mL	無	4.44	0.855	0.373	0.142	0.070	0.019

表 4-13 鈣離子與鉛離子、PV、EDTA 共存水溶液之淨吸光度

實驗編號	鈣離子溶液體積 (mL)	鉛離子 207 mg/L 溶液體積 (mL)	指示劑體積 (mL)	EDTA 體積 (mL)	pH	450 nm	500 nm	530 nm	550 nm	630 nm
34	5mL Ca <sup>2+</sup>	25mL Pb <sup>2+</sup>	PV 0.5mL	無	3.25	0.820	0.356	0.135	0.069	0.020
48	5mL Ca <sup>2+</sup>	25mL Pb <sup>2+</sup>	PV 0.5mL	0.05M 0.7 mL	3.05	0.756	0.328	0.127	0.068	0.020
49	5mL Ca <sup>2+</sup>	25mL Pb <sup>2+</sup>	PV 0.5mL	0.05M 1.0 mL	3.06	0.931	0.406	0.155	0.082	0.024
50	5mL Ca <sup>2+</sup>	25mL Pb <sup>2+</sup>	PV 0.5mL	0.05M 1.5 mL	3.20	0.903	0.393	0.151	0.080	0.024
51	5mL Ca <sup>2+</sup>	25mL Pb <sup>2+</sup>	PV 0.5mL	0.05M 2.0 mL	3.23	0.775	0.338	0.131	0.070	0.022
6	無	試劑水 30mL	PV 0.5mL	無	4.44	0.855	0.373	0.142	0.070	0.019
2	試劑水 5.0 mL	25 mL Pb <sup>2+</sup>	PV 0.5mL	無	4.26	0.735	0.475	0.312	0.229	0.071

#### 4.5 二價銅離子

表 4-14 為 196 mg/L 二價銅離子離子與 EBT、EDTA 共存水溶液之淨吸光度，與無二價銅離子的情形(實驗編號第 5 號)相比較，僅在波長 630nm 與 550 nm 有較大的淨吸光度差異。表 4-15 為二價銅離子與鉛離子、EBT、不同體積之 EDTA 共存水溶液之淨吸光度。

表 4-14 二價銅離子與 EBT、EDTA 共存水溶液之淨吸光度

實驗編號	鈣離子 溶液體積 (mL)	試劑水 體積 (mL)	指示劑 體積 (mL)	EDTA 體積 (mL)	pH	450 nm	500 nm	530 nm	550 nm	630 nm
53	5mL Cu <sup>2+</sup>	25mL	EBT 0.5mL	無	4.40	0.345	0.530	0.607	0.615	0.369
55	5mL Cu <sup>2+</sup>	25mL	EBT 0.5mL	0.05M 2mL	3.66	0.353	0.540	0.593	0.541	0.205
5	無	30mL	EBT 0.5mL	無	6.10	0.384	0.519	0.599	0.585	0.336

表 4-15 二價銅離子與鉛離子、EBT、不同體積 EDTA 共存水溶液之淨吸光度

實驗編號	鈣離子 溶液體積 (mL)	鉛離子207 mg/L溶液體 積 (mL)	指示劑 體積 (mL)	EDTA 體積 (mL)	pH	450 nm	500 nm	530 nm	550 nm	630 nm
58	5mL Cu <sup>2+</sup>	25mL Pb <sup>2+</sup>	EBT 0.5mL	無	4.28	0.356	0.430	0.486	0.524	0.450
60	5mL Cu <sup>2+</sup>	25mL Pb <sup>2+</sup>	EBT 0.5mL	0.05M 0.7 mL	2.90	0.352	0.486	0.601	0.640	0.528
61	5mL Cu <sup>2+</sup>	25mL Pb <sup>2+</sup>	EBT 0.5mL	0.05M 1.0 mL	2.93	0.364	0.541	0.620	0.585	0.213
62	5mL Cu <sup>2+</sup>	25mL Pb <sup>2+</sup>	EBT 0.5mL	0.05M 1.5 mL	3.00	0.340	0.485	0.529	0.492	0.181
63	5mL Cu <sup>2+</sup>	25mL Pb <sup>2+</sup>	EBT 0.5mL	0.05M 2.0 mL	3.11	0.338	0.469	0.508	0.466	0.177
5	無	試劑水30mL	EBT 0.5mL	無	6.10	0.384	0.519	0.599	0.585	0.336
1	試劑水 5 mL	25 mL Pb <sup>2+</sup>	EBT 0.5mL	無	5.01	0.343	0.335	0.361	0.363	0.181

表 4-16 為 196 mg/L 二價銅離子與 PV、EDTA 共存水溶液之淨吸光度，與無鈣離子的情形相比較，在 530 nm 與 550 nm 淨吸光度差異大，代表二價銅離子與 PV 反應。

表 4-17 為二價銅離子與鉛離子、PV、不同體積之 EDTA 共存水溶液之淨吸光度。加入 EDTA 後，EDTA 抓取二價銅離子，其淨吸光度與僅含 PV 水溶液的淨吸光度相似。

表 4-16 二價銅離子與 PV、EDTA 共存水溶液之淨吸光度

實驗編號	鈣離子 溶液體積 (mL)	試劑水 體積 (mL)	指示劑 體積 (mL)	EDTA 體積 (mL)	pH	450 nm	500 nm	530 nm	550 nm	630 nm
83	5mL Cu <sup>2+</sup>	25mL	PV 0.5mL	無	3.97	0.850	0.587	0.432	0.337	0.099
56	5mL Cu <sup>2+</sup>	25mL	PV 0.5mL	0.05M 2mL	3.63	0.666	0.295	0.110	0.061	0.035
6	無	30mL	PV 0.5mL	無	4.44	0.855	0.373	0.142	0.070	0.019

表 4-17 二價銅離子與鉛離子、PV、EDTA 共存水溶液之淨吸光度

實驗編號	鈣離子 溶液體積 (mL)	鉛離子207 mg/L溶液 體積 (mL)	指示劑 體積 (mL)	EDTA 體積 (mL)	pH	450 nm	500 nm	530 nm	550 nm	630 nm
59	5mL Cu <sup>2+</sup>	25mL Pb <sup>2+</sup>	PV 0.5mL	無	4.04	0.661	0.521	0.390	0.310	0.101
64	5mL Cu <sup>2+</sup>	25mL Pb <sup>2+</sup>	PV 0.5mL	0.05M 0.7 mL	3.15	0.582	0.261	0.102	0.059	0.029
65	5mL Cu <sup>2+</sup>	25mL Pb <sup>2+</sup>	PV 0.5mL	0.05M 1.0 mL	2.98	0.747	0.334	0.127	0.068	0.028
66	5mL Cu <sup>2+</sup>	25mL Pb <sup>2+</sup>	PV 0.5mL	0.05M 1.5 mL	3.04	0.697	0.304	0.118	0.061	0.028
67	5mL Cu <sup>2+</sup>	25mL Pb <sup>2+</sup>	PV 0.5mL	0.05M 2.0 mL	3.15	0.690	0.300	0.115	0.059	0.029
6	無	試劑水 30mL	PV 0.5mL	無	4.44	0.855	0.373	0.142	0.070	0.019
2	試劑水 5.0 mL	25 mL Pb <sup>2+</sup>	PV 0.5mL	無	4.26	0.735	0.475	0.312	0.229	0.071

#### 4.6 鎳離子

表 4-18 為 183 mg/L 鎳離子離子與 PV、EDTA 共存水溶液之淨吸光度，與無鎳離子的情形(實驗編號第 6 號)相比較，在波長 450 nm 有較大的淨吸光度差異，在 530 nm 有較弱的淨吸光度差異(即干擾)。表 4-19 為鎳離子與鉛離子、PV、不同體積之 EDTA 共存水溶液之淨吸光度，在波長 530 nm 有較大的淨吸光度差異，主要源自鉛離子。

表 4-18 鎳離子與 PV、EDTA 共存水溶液之淨吸光度

實驗編號	鎳離子 溶液體積 (mL)	試劑水 體積 (mL)	指示劑 體積 (mL)	EDTA 體積 (mL)	pH	450 nm	500 nm	530 nm	550 nm	630 nm
75	5mL Ni <sup>2+</sup>	25mL	PV 0.5mL	無	4.20	1.009	0.447	0.177	0.095	0.028
76	5mL Ni <sup>2+</sup>	25mL	PV 0.5mL	0.05M 2mL	3.64	0.882	0.382	0.148	0.079	0.024
6	無	30mL	PV 0.5mL	無	4.44	0.855	0.373	0.142	0.070	0.019

表 4-19 鎳離子離子與鉛離子、PV、EDTA 共存水溶液之淨吸光度

實驗編號	鎳離子 溶液體積 (mL)	鉛離子207 mg/L溶液體積 (mL)	指示劑 體積 (mL)	EDTA 體積 (mL)	pH	450 nm	500 nm	530 nm	550 nm	630 nm
78	5mL Ni <sup>2+</sup>	25mL Pb <sup>2+</sup>	PV 0.5mL	無	3.97	0.943	0.529	0.300	0.208	0.069
79	5mL Ni <sup>2+</sup>	25mL Pb <sup>2+</sup>	PV 0.5mL	0.05M 0.7 mL	2.82	0.942	0.418	0.168	0.094	0.030
80	5mL Ni <sup>2+</sup>	25mL Pb <sup>2+</sup>	PV 0.5mL	0.05M 1.0 mL	2.84	0.999	0.405	0.160	0.088	0.027
81	5mL Ni <sup>2+</sup>	25mL Pb <sup>2+</sup>	PV 0.5mL	0.05M 1.5 mL	2.92	0.921	0.406	0.160	0.088	0.026
82	5mL Ni <sup>2+</sup>	25mL Pb <sup>2+</sup>	PV 0.5mL	0.05M 2.0 mL	3.03	0.890	0.389	0.150	0.080	0.021
6	無	試劑水 30mL	PV 0.5mL	無	4.44	0.855	0.373	0.142	0.070	0.019
2	試劑水 5.0 mL	25 mL Pb <sup>2+</sup>	PV 0.5mL	無	4.26	0.735	0.475	0.312	0.229	0.071

#### 4.7 光度滴定曲線

由前述之淨吸光度差異值數據與實驗現象，表 4-20 比較 EBT 與 PV 性質包括受本專題使用之電解質之影響。在本專題 EBT 在光度滴定儀使用的五個波長易受到電解質如鈣離子鎂離子及二價銅離子之干擾；而於波長 530 nm，PV 僅受二價銅離子之干擾。EBT 的熱穩定性較差，配置使用後，於室溫下儲存約 4 週或以上，顏色即有變淡現象。因此本專題以透光度滴定儀定量鉛離子濃度之滴定曲線，僅用 PV 為指示劑。

利用透光度滴定儀於波長 530nm，以 0.0166N EDTA 滴定鉛離子水溶液以及不同成分的電解質與鉛離子共存時之水溶液，所得透光度滴定曲線圖，整理於表 4-21(圖 4-1 至圖 4-9)。被滴定水溶液體積為 50 mL 而所用指示劑均為體積為 1 mL 的 PV。每一張滴定曲線圖包括滴定曲線(上)與滴定曲線之一次微分(下)。另為避免 EDTA 滴加體積過多，稀釋效應會造成滴定終點不易判定；滴定終點之 EDTA 體積宜為被滴定溶液體積的 4% 以下，即微量添加。

表 4-20 比較 EBT 與 PV 性質與在 530 奈米的吸光度

指示劑	水溶解度	熱穩定性	適宜光度波長 (nm)	pH 值干擾	Ca <sup>2+</sup> 干擾	Mg <sup>2+</sup> 干擾	Cu <sup>2+</sup> 干擾	Ni <sup>2+</sup> 干擾
PV	佳	佳	530	較小	很小	很小	大	很小
EBT	佳	尚可	530	較明顯	大	大	大	-

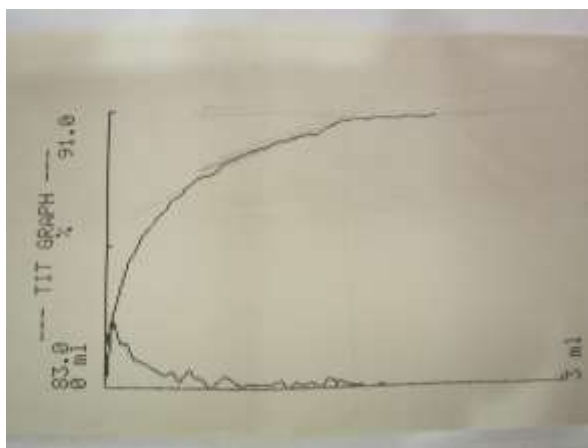


圖 4-1 以 0.0166 M EDTA 滴定鉛離子水溶液所得的透光度滴定曲線

表 4-21 以 EDTA 滴定不同成分的電解質與鉛離子共存之水溶液

光度滴定 實驗編號	鉛離子 207 mg/L 溶液 體積 (mL)	電解質 溶液體積 (mL)	試劑水 體積 (mL)	指示劑 體積 (mL)	滴定曲線圖
1	25mL Pb <sup>2+</sup>	無	25 mL	PV 1.0mL	圖4-1
2	25mL Pb <sup>2+</sup>	3 mL Ca <sup>2+</sup>	22 mL	PV 1.0mL	圖4-2
3	25mL Pb <sup>2+</sup>	3 mL Mg <sup>2+</sup>	22 mL	PV 1.0mL	圖4-3
4	25 mL Pb <sup>2+</sup>	3 mL Cu <sup>2+</sup>	22 mL	PV 1.0mL	圖4-4
5	無	3 mL Ca <sup>2+</sup>	47 mL	PV 1.0mL	圖4-5
6	無	3 mL Mg <sup>2+</sup>	47 mL	PV 1.0mL	圖4-6
7	無	3 mL Cu <sup>2+</sup>	47 mL	PV 1.0mL	圖4-7
8	25 mL Pb <sup>2+</sup>	3 mL Ni <sup>2+</sup>	22 mL	PV 1.0mL	圖4-8
10	無	3 mL Ni <sup>2+</sup>	47 mL	PV 1.0mL	圖4-9

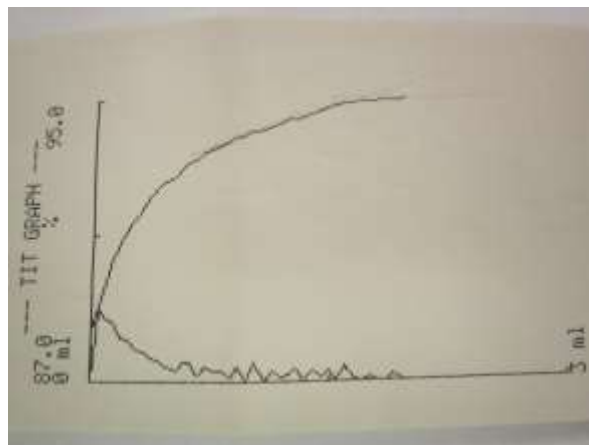


圖 4-2 以 0.0166 M EDTA 滴定鉛離子與鈣離子共存水溶液所得的透光度滴定曲線



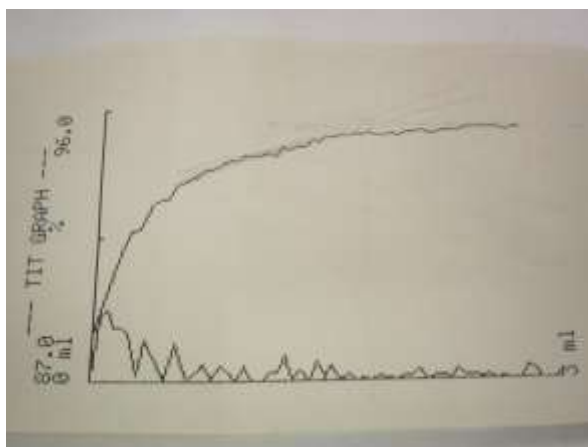


圖 4-3 以 0.0166 M EDTA 滴定鉛離子與鎂離子共存水溶液所得的透光度滴定曲線

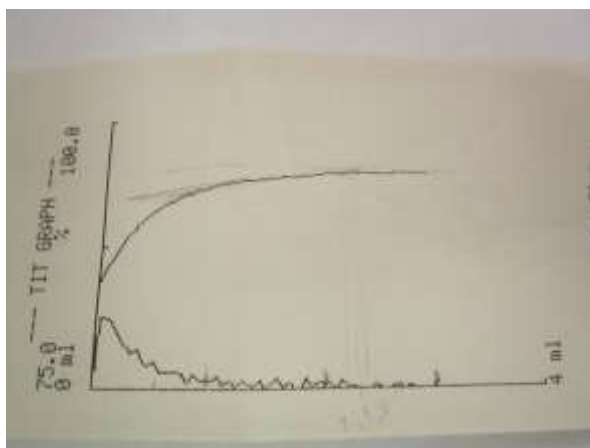


圖 4-4 以 0.0166 M EDTA 滴定鉛離子與二價銅離子共存水溶液所得的透光度滴定曲線

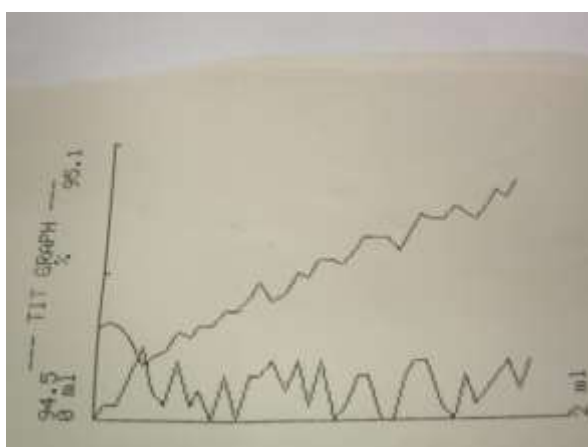


圖 4-5 以 0.0166 M EDTA 滴定鈣離子水溶液的透光度滴定曲線。

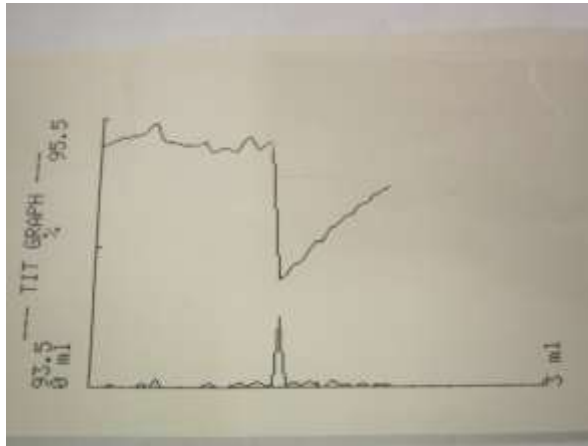


圖 4-6 以 0.0166 M EDTA 滴定鎂離子水溶液的透光度滴定曲線。

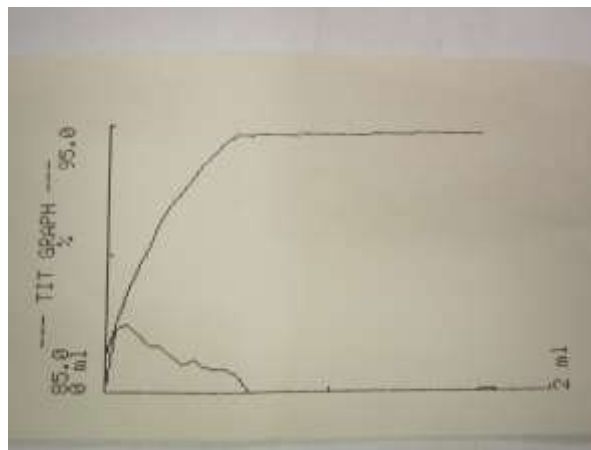


圖 4-7 以 0.0166 M EDTA 滴定二價銅離子水溶液的透光度滴定曲線

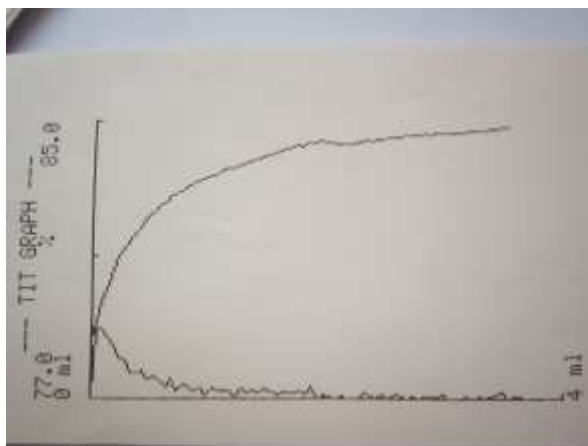


圖 4-8 以 0.0166 M EDTA 滴定鉛離子與鎳離子共存水溶液的透光度滴定曲線

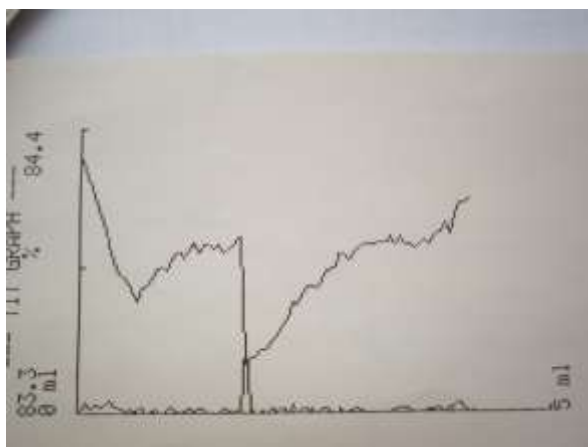


圖 4-9 以 0.0166 M EDTA 滴定鎳離子水溶液的透光度滴定曲線

由表 4-21 所得滴定曲線數據，可比較鈣離子、鎂離子、鎳離子與二價銅離子與鉛離子共存時對透光度滴定曲線的影響，分別繪於圖 4-10、圖 4-11、圖 4-12 與圖 4-13。因鈣離子、鎂離子及鎳離子與指示劑 PV 的反應產物在 530 nm 吸收極弱，因此鈣離子、鎂離子及鎳離子共存時，對定量鉛離子並無影響(無干擾)，即共存水溶液之當量點的 EDTA 滴定量與僅含鉛離子水溶液之當量點的 EDTA 滴定量相同或極接近(接近 1.7 mL)。而且兩條透光度滴定曲線接近平行。此亦代表鈣離子、鎂離子及鎳離子與 EDTA 的反應速率遠低於鉛離子與 EDTA 的反應速率。

二價銅離子則會干擾指示劑 PV 於波長 530 nm 定量鉛離子濃度，如圖 4-13 所示。共存水溶液之當量點的 EDTA 滴定量變大，等於僅二價銅離子水溶液與僅鉛離子水溶液在當量點的 EDTA 滴定量(0.55 mL 與 1.7 mL)之和(2.2 mL)。三條透光度滴定曲線在滴定初始階段之斜率具明顯差異，其中共存水溶液之滴定曲線與僅含二價銅離子水溶液之滴定曲線較相近，其原因係二價銅離子與 EDTA 的反應速率較快且二價銅離子與 PV 反應產物的吸光係數較大所致。

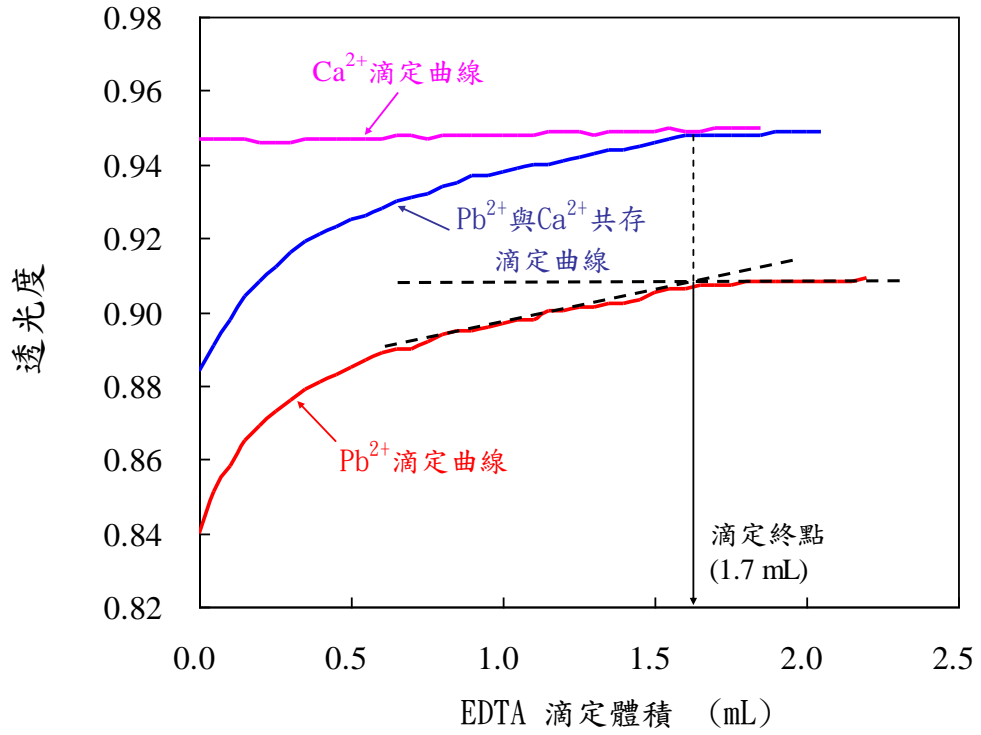


圖 4-10 比較鈣離子與鉛離子共存時對透光度滴定曲線的影響

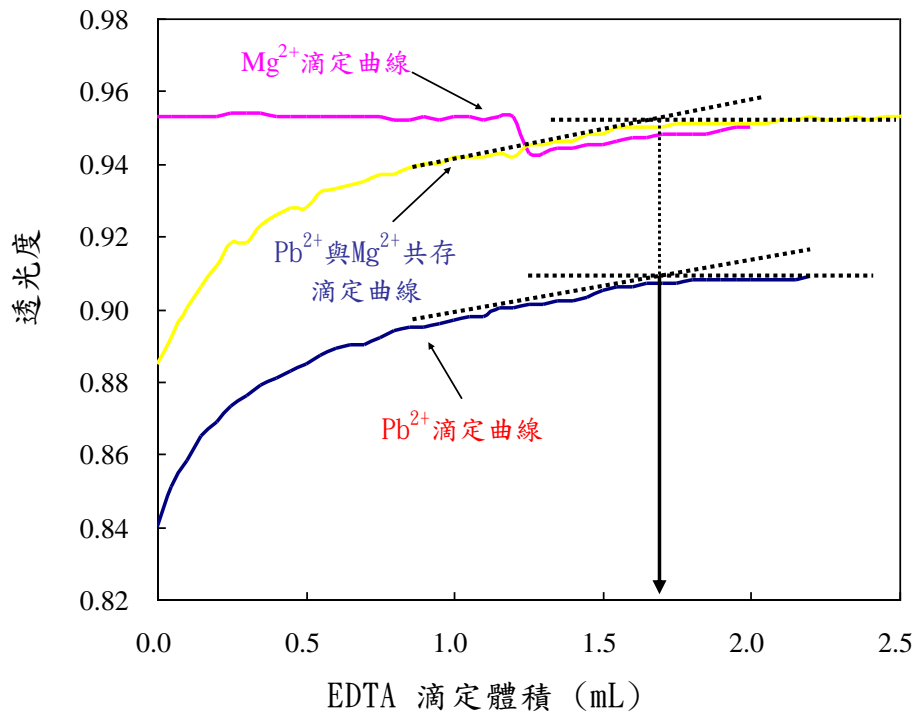


圖 4-11 鎂離子與鉛離子共存時對透光度滴定曲線的影響

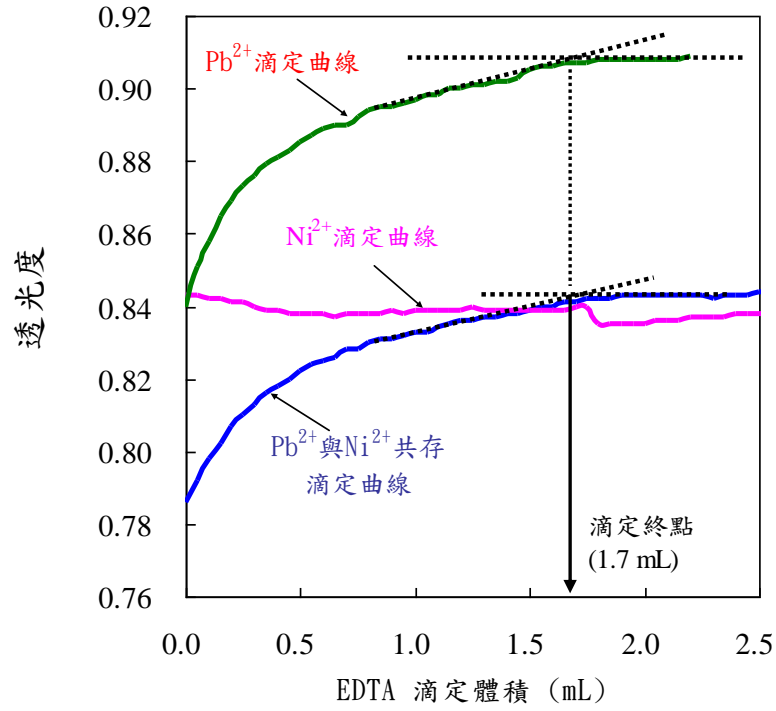


圖 4-12 鎳離子與鉛離子共存時對透光度滴定曲線的影響

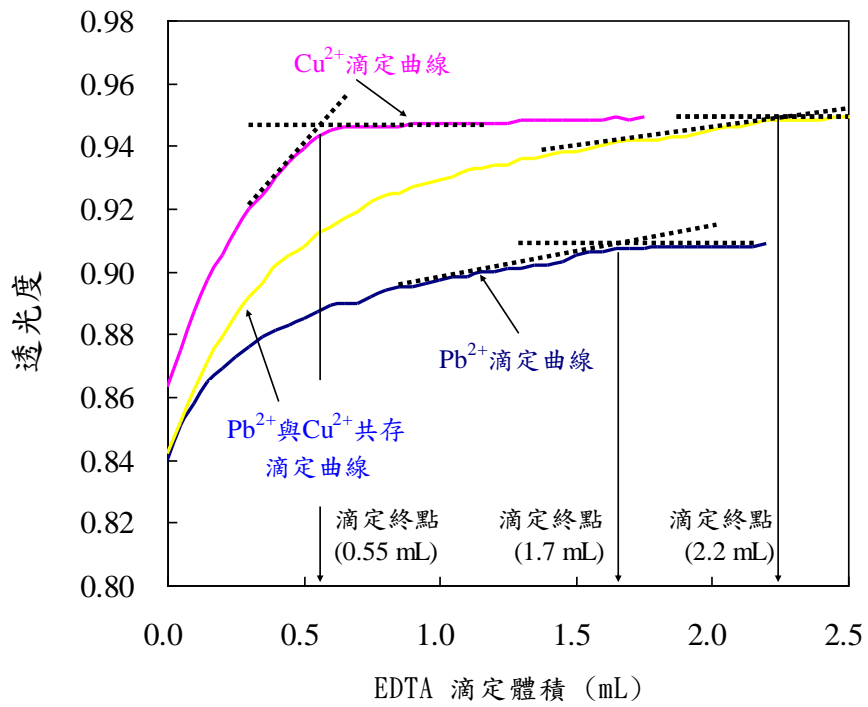


圖 4-13 鎳離子與鉛離子共存時對透光度滴定曲線的影響

## 五、結論

本專題利用光度測量與指示劑，以乙烯二胺四乙酸二鈉水溶液定量水中二價鉛離子濃度。兩種指示劑 EBT 與 PV 被使用於判斷滴定終點。若無其他常見基質存在時，EBT 與 PV 指示劑均在波長 530 nm 具有最大的淨吸光度差異，適合用於定量水溶液中的二價鉛離子濃度。以 PV 為指示劑時，在波長 530 奈米定量二價鉛離子濃度較不受鈣離子、鎂離子、鎳離子的干擾，但受到二價銅離子之干擾。以 EBT 為指示劑，在波長 530 奈米定量二價鉛離子濃度，易受鈣離子、鎂離子及二價銅離子之干擾。另避免體積稀釋效應影響透光度當量點判定，在當量點之 EDTA 體積宜為被滴定溶液體積的 4% 以下為宜。

## 六、參考文獻

1. Skoog, D. A., Holler, F. J., Crouch, S. R., *Principles of Instrumental Analysis* (6th Ed.), Chapter 14, Brooks/Cole-Thomson Learning, CA, U.S.A. (2007).
2. 方嘉德譯，儀器分析精華版，第六版，滄海書局，臺中市 (2007)。
3. Kolthoff, I. M., Sandell, E. B., Meehan, E. J., Bruckenstein, S., *Quantitative Chemical Analysis* (4th Ed.), Chapter 61, Macmillian, NY (1969).
4. Willard, H. H., Merritt, Jr., L. L., Dean, J. A., Settle, Jr., F. A., *Instrumental Methods of Analysis* (7th Ed.), Chapter 7, D. VanNostrand Company, NY (1988).
5. 劉興鑑、孫逸民、陳玉舜、趙敏勳和謝明學，儀器分析，第五章，全威圖書公司，新北市 (2007)。
6. 經濟部工業局，鉛蓄電池製造業污染防治技術，中技社，台北市，台灣 (1993)。
7. 經濟部工業局，印刷電路板製造業水污染防治技術，中技社，台北市，台灣 (1994)。
8. 放流水標準，行政院環境保護署，103年1月22日，台北市，台灣。
9. 陳冠宇、陳信宏、鄭維逸、楊修旻、鍾昀霖，“利用光度滴定法測定水中二價銅離子濃度”，大專生專題報告，崑山科技大學環境工程系，台南市，台灣，2013。
10. Leonard, M. A., “Photometric Titration,” in *Comprehensive Analytical Chemistry*, Svehla, G., eds., Volume 8, pp. 207-389, Elsevier, Amsterdam, 1977.
11. 余慶仁，添加樣品分析，技術學刊，第29卷，第1期，第27-38頁 (2014)。