

實驗二十 離子交換樹脂—鈣離子或鎂離子的定量分析

一、目的

利用離子交換樹脂中陽離子的交換，經由酸鹼滴定過程，決定樣品中鈣離子或鎂離子的含量。



圖 20-1 標定 NaOH



圖 20-2 測試 pH 值

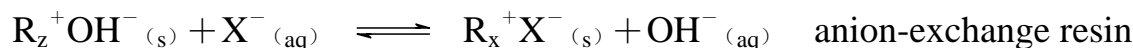
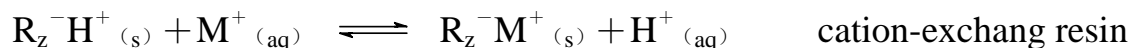
二、原理

色層分析(chromatography)是一種物理性的分離法，藉由混合物在固定相(stationary phase)和移動相(mobile phase)中親和力(affinity)的不同，而造成分離(separation)。當固定相為高分子(polymer)且可進行離子的交換時稱為離子交換色層分析(ion-exchange chromatography)。此高分子不溶於水且具有可交換離子的極性官能基(polar functional group)稱為離子交換樹脂(ion exchange resin)。

離子交換樹脂與溶液中的陽離子進行交換的稱為陽離子交換樹脂；與陰離子進行交換的稱為陰離子交換樹脂。溶液中的離子具有較大電荷、較小體積亦即電子雲密度較大，對樹脂會有較大的親和力，比較慢被流沖液(elution solvent)流沖出來。例如：

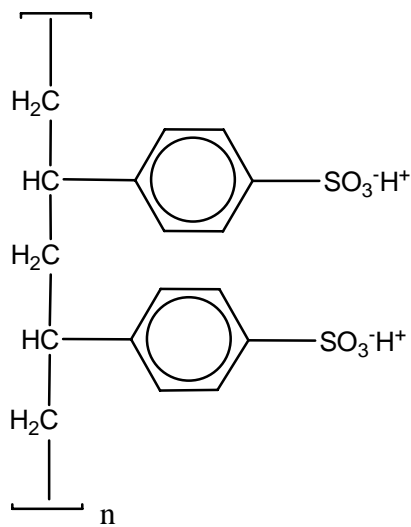
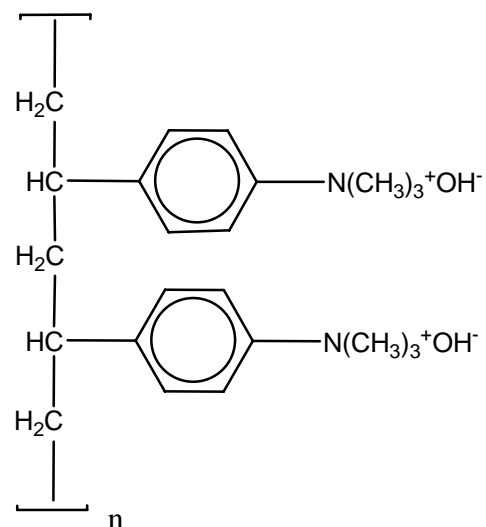
親和力的比較為： $\text{Al}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^{+} > \text{Na}^{+}$

$\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^{-}$



待分析的陽離子溶液經由流沖液的流沖，流過填充了陽離子交換樹脂的管柱(column)時，會與樹脂產生緊密的吸附，因此樹脂上的 H^{+} 被取代出來。如果待分析的是陰離子溶液時，經由流沖液的流沖，通過了陰離子交換樹脂的管柱時，會與樹脂產生緊密吸附，因此樹脂上的 OH^{-} 被取代出來。

離子交換樹脂及官能基介紹

Cation-exchange resin
($R_z^-H^+$)Anion-exchange resin
($R_z^+OH^-$)

本實驗利用陽離子交換樹脂與水溶液中的氯化鈣(calcium chloride)或氯化鎂(magnesium chloride)中的鈣離子或鎂離子進行交換，被取代出來的氫離子與水結合成羥離子(H_3O^+ , hydronium ion)，再經由去離子水流沖出來，收集流沖液直至流沖液之酸鹼度與去離子水相同，表示被取代的氫離子已收集完全，經由標定過的氫氧化鈉滴定收集液即可得樣品中鈣離子或鎂離子的含量。

$$\frac{M_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \times \frac{1 \text{ mmol } H^+}{1 \text{ mmol } NaOH} \times \frac{1 \text{ mmol } Ca^{2+} \text{ or } Mg^{2+}}{2 \text{ mmol } H^+} \times \frac{0.0401g \text{ or } 0.02431g}{1 \text{ mmol } Ca^{2+} \text{ or } Mg^{2+}}}{\text{Sample Weight (g)}} \times 100\%$$

$$= Ca^{2+} \text{ or } Mg^{2+} \%$$

依照上式求得鈣離子或鎂離子在樣品中的實驗值含量百分比，再求出實驗的相對誤差。

$$\text{相對誤差} = \frac{Ca^{2+} \text{ or } Mg^{2+} \% \text{ 實驗值} - Ca^{2+} \text{ or } Mg^{2+} \% \text{ 理論值}}{Ca^{2+} \text{ or } Mg^{2+} \% \text{ 理論值}} \times 100\%$$

三、藥品

1. 陽離子交換樹脂(Cation-exchange resin)：15 g /每組。
2. 氫氧化鈉(Sodium hydroxide, $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$)：每組配 0.1 M 100 mL，秤取 0.4 g $\text{NaOH}_{(\text{s})}$ ，加去離子水溶解後稀釋到 100 mL 體積量瓶的標線。
3. 酚酞指示劑(Phenolphthalein, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$)：助教配製，每次用 2 滴。
4. 鄰苯二甲酸氫鉀(KHP, Potassium hydrogen phthalate)：精秤 0.2 ~ 0.3 g/ 每次 $\times 2$ 。
5. 6 M 鹽酸(Hydrochloric acid, $\text{HCl}_{(\text{aq})}$)：每組配 6 M 50 mL，吸取 25 mL 濃鹽酸加入水中稀釋至 50 mL 體積量瓶標線。
6. 氯化鈣(Calcium chloride, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$)：精秤 0.15 g。
7. 氯化鎂(Magnesium chloride, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$)：精秤 0.15 g。

四、器材

A. 抽屜拿出：

1. 燒杯：50 mL
2. 錐型瓶：250 mL，125 mL

B. 助教發配，實驗後歸還：

1. 磁石
2. 管柱
3. 塑膠體積量瓶：100 mL
4. 滴定管

五、步驟

A. 氫氧化鈉的配製與標定

1. 以 100 mL 體積量瓶配製 0.1 M NaOH_(aq) 100 mL。秤 0.4 克的 NaOH 於小燒杯中，以適量去離子水攪拌溶解後，以漏斗盛接，移溶液至體積量瓶中，再以去離子水稀釋至刻度。
2. 精秤約 0.2 克至 0.3 克之無水鄰苯二甲酸氫鉀（記錄克數至小數以下第四位），置於 125 mL 的錐型瓶中加入 50 mL 去離子水及 2 滴酚酞指示劑。
3. 氫氧化鈉溶液裝於滴定管中滴定，並持續攪拌待滴定液由無色變成粉紅色，且混合均勻後仍持續此顏色達 30 秒，記錄所滴定之氫氧化鈉體積。
4. 計算氫氧化鈉的標定濃度。

$$M_{\text{NaOH}} = \frac{W_{\text{KHP}} (\text{mol})}{204.2 V_{\text{NaOH}} (\text{L})}$$

5. 重複步驟 1~4，計算 M_{NaOH} 之平均值。

B. 管柱的填充與準備

1. 秤 10 克陽離子交換樹脂，置於 250 mL 錐型瓶中。
2. 加入 100 mL 去離子水與 6 M HCl_(aq) 50 mL，偶爾搖晃共約 15 分鐘。
3. 倒去酸液，各以 50 mL 去離子水清洗樹脂共 5 次。
4. 再加入 50 mL 去離子水於已清洗的樹脂中，邊搖晃邊全部倒入 column 中。
5. 管柱填充樹脂，避免產生孔隙與氣泡。
6. 打開管柱的活栓，使流沖液流出，以 250 mL 燒杯盛接，同時補充去離子水進行多量去離子水的流沖。

7. 直至以廣用試紙測試流沖液的 pH 值與去離子水相同，關閉活栓，務必保持去離子水液面高於樹脂。
8. 收集流沖液以大量水稀釋後，直接倒於水槽中。

《單數組檢測鈣離子，雙數組檢測鎂離子》

9. 以 50 mL 燒杯盛裝，精秤 0.15 克 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶於 25 mL 去離子水中，此為待檢測樣品。
10. 打開活栓，調整流速約 2 滴/秒，隨時保持液面高於樹脂。
11. 將樣品 (sample) 緩慢的沿管壁倒入管柱中，同時以 250 mL 錐形瓶收集流沖液。
12. 持續加入去離子水，同時收集流沖液約 100 mL，以廣用試紙測試流沖液之 pH 值是否與去離子水相同，相同時即可停止收集。
13. 於所收集的流沖液中加入 2 滴酚酞，用標定過的氫氧化鈉滴定，直至溶液由無色變成持續約 30 秒的粉紅色，記錄 V_{NaOH} 。

14. 代入
$$\frac{M_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \times \frac{1}{1} \times \frac{1}{2} \times (0.0401\text{g or } 0.02431\text{g})}{\text{Sample Weight (g)}} \times 100\%$$

求得鈣離子或鎂離子的重量百分比。

15. 攜帶洗瓶及管柱至助教指定處，將管柱中的樹脂直接倒入指定收集瓶中回收，並沖洗管柱數次，直至不再有樹脂殘留。

六、數據與結果

A. 氫氧化鈉之標定

記錄項目	實驗次數 1	實驗次數 2
氫氧化鈉稱重(g)		
鄰苯二甲酸氫鉀(KHP)重量(g)		
滴定管之初讀數(mL)		
滴定管之末讀數(mL)		
滴定使用 NaOH 體積(mL)		
滴定使用 NaOH 體積(L)		
$M_{\text{NaOH}} = \frac{W_{\text{KHP}} (\text{mol})}{V_{\text{NaOH}} (\text{L})}$	(算式)	(算式)
	= _____ M	= _____ M
$M_{\text{NaOH}} \text{ , avg.}$		

B. 鈣離子或鎂離子的檢測

樣品化學式及式量	_____ , M.W.= _____
樣品精秤重量	_____ g
標定後氫氧化鈉濃度	_____ M
滴定管初讀數	_____ mL
滴定管末讀數	_____ mL
滴定使用氫氧化鈉體積	_____ mL
鈣或鎂之重量百分比實驗值	(算式) _____ = _____ %
鈣或鎂之重量百分比理論值	(算式) _____ = _____ %
相對誤差	(算式) _____ = _____ %

七、問題與討論

1. 實驗中為何兩次都要使流沖液的 pH 值與去離子水相同？

2. 如何利用離子交換樹脂製造去離子水(deionized water)？

3. 敘述五種物理性分離混合物的方法。

八、實驗心得與討論：

誤差討論：

心得：

