

鉗劑 EDTA 取代滴定之新方法 鈣、鋇、鋇、錳、汞等五種金屬離子微量定量研究

A NEW METHOD FOR EDTA REPLACEMENT TITRATION—STUDIES ON THE DETERMINATION OF MICRO QUANTITIES OF Ca (II), Sr (II), Ba (II), Mn (II) AND Hg (II) IONS

毛 光 興

自從 G. Schwarzenbach 氏(1)研究發展鉗劑 EDTA 滴定方法以來，因其優點甚著而廣汎應用(2)(3)，但亦發現缺點及困難有待於今後研究改良，故近年常見各方面發表的實驗研究報告，如對於指示劑則有系統的重氮化合物合成研究，對於鉗劑則有 EDTA 以外各種胺類多羧酸化合物 (Aminopolycarboxylate) 之研究，此外尚有分段滴定法及取代滴定法研究等(4)(5)(6)(7)。

就取代滴定法而言，一般均用 Erio T 為指示劑及 Mg-EDTA 為取代物，然而當製備 Mg-EDTA 溶液時祇有採取 Mg (II) 溶液與 EDTA 溶液彼此等量混合而成，事實上因反應不能如預期完成及所取之量未必完全相等，以致 Mg-EDTA 溶液之組成並不正確，而其結果則可能影響取代滴定方法之準確性，因此之故，自然可以考慮：倘用離子交換樹脂使與 Mg-EDTA 複合離子交換，其已經交換之樹脂分子中即有正確組成之 Mg-EDTA，可以直接加入試料溶液中以供 EDTA 標準溶液取代滴定；或由此項已經交換之樹脂分子中設法流出正確組成之 Mg-EDTA，取此流出溶液加入試料溶液中，亦可達到取代滴定目的而得以微量定量(8)(9)(10)。此即為吾人擬欲名為 EDTA 取代滴定之新方法。本文著者由實驗查考何種離子交換樹脂及何種大小之樹脂顆粒，最適合於獲得正確組成之 Mg-EDTA；又將此取代滴定新法，應用於 Ca (11), Sr (11), Ba (11), Mn (11), Hg (11) 五種金屬離子之稀薄溶液，藉以探查何種條件最適合於該五

種金屬離子之微量定量。

實驗部份

本實驗所用純水均為經過陽離子及陰離子樹脂交換所得最純之 deionized water, 又所用試劑溶液諸容器均用塑膠製品, 以免受到由玻璃溶出離子之影響。

(1) 配製 Eriochrome Black T (簡稱 Erio T) 指示劑溶液: 製備方法乃為秤取 Erio T 染料 0.32 克溶解於 95% 乙醇 95ml 中, 約於一個月以內均安定可用, 但為實驗靈敏起見, 在 1-2 星期內定可應用, 逾此期限恐已經分解, 必須重新配製。

(2) 製備陰離子交換樹脂柱 (Resin Column) 手續: 經過各種豫備實驗多次試驗, 得知依照下述方法最為便利而正確無誤。取 Backer 公司出品供分析應用之 Dowex 1-X8 (Cl 型) 25-50 mesh 樹脂 40ml (此種合成樹脂浸於水中, 每 1 克約佔體積 1.5 ml), 在燒杯中用純水將樹脂調成漿狀, 然後傾入樹脂交換柱管中, 再依次以 2M 濃度之 NH_3 200ml, 純水 500ml, 2M HCl 200ml, 濃鹽酸 20ml, 純水 500ml 洗滌, 依上述方法再洗二次, 將洗淨之樹脂浸於純水中以備應用。離子交換柱容量約為 100ml, 末端附有一小塊滲孔玻璃承受樹脂顆粒。

(3) 製備 Mg-EDTA FORM OF DOWEX 1-X8 之手續: 秤取 18.6 克 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Y 表示 EDTA) 及 14.1 克 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶於大約 500ml 之純水中, 使用濃度 10M 之 NaOH 將溶液調節至 PH 值恰好成為 10 而停止, 此溶液含 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ 濃度為 0.10M 及含 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 濃度為 0.11M, 即鎂些微超過 1:1 之量, 取此溶液 200ml 使通過陰離子樹脂交換柱, 樹脂交換柱中有 Dowex-1 (Cl 型) 20ml, 溶液流過交換柱之速度每秒 2-3ml 之間, 流出之溶液用 1:1 硝酸酸化後加二滴硝酸銀試劑, 溶液呈現極淡之濁度時, 交換柱內 Dowex-1 分子已經交換 Mg-EDTA 陰離子, 然後再用濃度為 0.010M 之 NH_3 (P 值約為 10-11) 洗四次, 每次用 10ml 份量, 至最後一份氨水洗完後, 將樹脂取出置於濾紙上將水分吸乾, 通常含水量約在 50-60% 不等, 這樣的樹脂總共的交換量為 1.8mequ, 樹脂儲存於有蓋量瓶中, 將瓶蓋緊閉以免失去水份。

空白滴定 (Blank Titration) 所製得的 Dowex-1. Mg. EDTA, 取這樣的樹脂約

0.1克，加水 10ml 及 PH 值 10 的緩衝液 6 滴，再加 Erio T 指示劑三滴，使用標定濃度的 EDTA 進行滴定，其結果證明已交換 Mg-EDTA 之樹脂絕不含游離之鎂。

(4) 用 NaClO_4 製備 Mg-EDTA 之 Eluate 手續：由上述 (3) 項方法已製成之 Resin-Mg·EDTA 離子交換柱上面流入 0.050M 的 NaClO_4 溶液 (PH=10) 70ml，流出液的速度每分鐘 2-3 ml，最初流出之 5 ml 放棄不要，其後流出溶液組成約為 0.050M 之 $\text{Na}_2\text{Mg} \cdot \text{Y}$ 與 0.040M 之 NaClO_4 。此項含有 Mg-EDTA 複合離子之流出溶液 (Eluate)，可以代替 (3) 項方法製成之 Dowex-1·Mg·EDTA 加入擬予滴定之 Ca^{++} (或 Sr^{++} 等) 溶液中，以達成取代滴定目的，因為在取代滴定將近終點之時，溶液中的樹脂可能吸附指示劑 Erio T 而顯藍色，以致於影響指示終點，若用此項 Eluate 則可免除 Resin 吸附指示劑的缺點。

(5) 緩衝溶液 (Buffer Solution PH=10) 製備手續：取 570 ml 濃氨水 (比重 0.90) 加入 70 克 NH_4Cl 完全溶解後，加純水配成 1 升，即為 PH=10 之 Buffer。

(6) EDTA 溶液製備手續及其標定：取 2.93 克 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ 溶於 500ml 純水中濃度為 0.015M，用 10M 之 NaOH 調節至 PH 值為 10，此係粗略之濃度必須標定其準確濃度。EDTA 溶液之標定，例如正確秤取 1.5380 克的 MgO，用 50ml 的純水將固體潤溼移入 250ml 量瓶中，審慎的一滴一滴加入 6N 的 HCl 直至溶液變澄清為止，用純水稀釋至刻度，則此 Mg(II) 溶液之濃度為 0.1526M，當應用時再將其稀釋為 0.01526M，以此溶液標定 EDTA，例如抽取 0.01526M 的 Mg(II) 溶液 10ml 放入一小燒杯中，加入 PH 為 10 的 Buffer 五滴，加入 Erio T 2 滴，溶液呈現品紅色，用 EDTA 滴定至變為藍色滴定達到終點，由此計算 EDTA 正確之濃度。

(7) Ca(II) , Sr(II) , Ba(II) , Mn(II) , Hg(II) 等五種金屬離子溶液之配製及其正確濃度之標定手續：預先配製濃度約為 0.01M 之 Ca(II) 及其他等類溶液，然後用 Pipet 抽取 10ml，加 PH=10 Buffer 五滴，加入 Erio T 三數滴，溶液變紅色。加入一定量過量的 EDTA 標準溶液，使溶液變為藍色，再以正確濃度之 Mg^{++} (0.01526M) 滴定此過量之 EDTA，滴定達終點時溶液由藍變為紅色。設過量之 EDTA 標準溶液 (濃度 0.01574M) 共用去 a ml，正確濃度之 Mg^{++} 溶液共用去 b ml；則此預先配製的試劑之濃度 (M_x) 可按照如不式計算：

$$10\text{ml} \times M \times = (\text{aml} \times 0.01574\text{M}) - (\text{tml} \times 0.01526\text{M})$$

如此標定所得 M_x 之值，實際比較 0.01M 稍為大一點或小一點或小一點。

(8) Ca(II) , Sr(II) , Ba(II) , Mn(II) , Hg(II) 等五種金屬離子之取代滴定法手續：用 Pipet 正確取出 10ml 預先配製之供試溶液，其濃度經過上述 (7) 標定法正確定量，加入 $\text{PH}=10$ Buffer 五至七滴，再加入 Erio T 三數滴，此時溶液即成紅色，再加入已經交換 $\text{Mg} \cdot \text{EDTA}$ 之樹脂約 0.1 克（或其他較少，較多之量），此時溶液之紅色稍為變深而且很明顯，或不加此交換樹脂而加入濃度約為 0.050M 之 Mg-EDTA 流出溶液數滴或 2-3ml 亦可，然後以 0.01574M 之 EDTA 標準溶液滴定各種供試溶液至紅色完全消失而呈藍色時為反應終點。

實驗結果

(1) EDTA 標準溶液及各種供試溶液之正確濃度：

Mg (II):	0.01526M
EDTA:	0.01574M
Ca (II):	0.01637M
Sr (II):	0.01624M
Ba (II):	0.01526M
Mn (II):	0.01326M
Hg (II):	0.00731M

(2) 取不同重量之 Resin in Mg-EDTA FORM 加入溶液中，滴定鈣的結果：

Resin in Mg-EDTA 之重量(克)	所取的鈣量 (mM)	滴定的鈣量 (mM)	滴定至終點 時之情況	誤差 (mM)
0.380	0.1637	0.1633	良好	-0.0004
0.135	0.1637	0.1574	良好	-0.0063
0.105	0.1637	0.1639	良好	-0.0008
0.080	0.1637	0.1633	良好	-0.0004
0.040	0.1637	0.1668	良好	+0.0031

(3) 取不同量 Eluate of Mg-EDTA 加入溶液中，滴定鈣的結果：

Eluate of Mg-EDTA 之量 (ml)	所取的鈣量 (mM)	滴定的鈣量 (mM)	滴定至終點 時之情況	誤 (mM) 差
0.2	0.1637	0.1626	良好	-0.001
0.3	0.1637	0.1621	良好	-0.0016
0.4	0.1637	0.1597	良好	-0.0040

(4) 取不同重量之 Resin in Mg-EDTA FORM 加入溶液中，滴定鋇的結果：

Resin in Mg-EDTA FORM 之重量 (克)	所取的鋇量 (mM)	滴定的鋇量 (mM)	滴定至終點 時之情況	誤 (mM) 差
0.400	0.1624	0.1602	良好	-0.0022
0.155	0.1624	0.1574	良好	-0.0050
0.105	0.1624	0.1574	良好	-0.0050
0.060	0.1624	0.1511	良好	-0.0113
0.030	0.1624	0.1495	良好	-0.0129

(5) 取不同量 Eluate of Mg-EDTA 加入溶液中，滴定鋇的結果：

Eluate of Mg-EDTA 之量 (ml)	所取的鋇量 (mM)	滴定的鋇量 (mM)	滴定至終點 時之情況	誤 (mM) 差
2	0.1624	0.1558	良好	-0.0066
3	0.1624	0.1609	良好	-0.0015
4	0.1624	0.1609	良好	-0.0015

(6) 取不同重量之 Resin in Mg-EDTA FORM 加入溶液中，滴定鋇的結果：

Resin in Mg-EDTA FORM (克)	所取的鋇量 (mM)	滴定的鋇量 (mM)	滴定至終點 時之情況	誤 (mM) 差
0.440	0.1526	0.1574	良好	+0.0048
0.160	0.1526	0.1524	良好	-0.0002
0.135	0.1526	0.1414	良好	-0.0112
0.115	0.1526	0.1425	尚可	-0.0101
0.060	0.1526	0.1256	尚可	-0.027

(172) 鉍劑取代滴定之新方法

(7) 取不同量 Eluate of Mg-EDTA 加入溶液中滴定鉍的結果：

Eluate of Mg-EDTA 之量 (ml)	所取的鉍量 (mM)	滴定的鉍量 (mM)	滴定至終點 時之情況	誤 (mM) 差
2	0.1526	0.1322	尚可	-0.0204
3	0.1526	0.1479	良好	-0.0047
4	0.1526	0.1535	良好	+0.0009

(8) 取不同重量之 Resin in Mg-EDTA FORM加入溶液中滴定錳的結果：

Resin in Mg-EDTA FORM 之重量 (克)	所取的錳量 (mM)	滴定的錳量 (mM)	滴定至終點 時之情況	誤 (mM) 差
0.450	0.1326	0.1574	尚可	+0.0248
0.161	0.1326	0.1272	良好	-0.0054
0.119	0.1326	0.1242	良好	-0.0084
0.066	0.1326	0.1290	良好	-0.0035

(9) 取不同量 Eluate of Mg-EDTA 加入溶液中，滴定錳的結果：

Eluate of Mg-EDTA 之量 ml	所取的錳量 (mM)	滴定的錳量 (mM)	滴定至終點 時之情況	誤 (mM) 差
2	0.1326	0.1421	良好	+0.0095
4	0.1326	0.1301	良好	-0.0025
5	0.1326	0.1307	良好	-0.0018

(10) 取不同重量之 Resin in Mg-EDTA FORM 加入溶液中，滴定汞的結果：

Resin in Mg-EDTA FORM 之重量 (克)	所取的汞量 (mM)	滴定的汞量 (mM)	滴定至終點 時之情況	誤 (mM) 差
0.470	0.0731	0.0638	良好	-0.0093
0.180	0.0731	0.0646	良好	-0.0085
0.098	0.0731	0.0677	良好	-0.0054
0.060	0.0731	0.0834	尚可	+0.0103

(1) 取不同量 Eluate of Mg-EDTA 加入溶液中，滴定汞時的結果：

Eluate of Mg- EDTA 之量 (ml)	所取的汞量 (mM)	滴定的汞量 (Mm)	滴定至終點 時之情況	誤 (Mm) 差
2	0.0781	0.0787	良好	+0.006
3	0.0781	0.0748	良好	+0.0017
4	0.0781	0.0748	良好	+0.0017

討 論

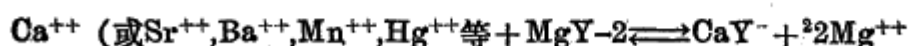
(1) 製備 Resin in Mg-EDTA FORM 方面應注意以下數點：因金屬離子與 EDTA 之複合反應，係產生氫離子，故為促進複合反應之進行，須以溶液之 PH 值到 10 時為便利，但若 PH 值超過 10 或配製不妥當則可能生成 $Mg(OH)_2$ 沉澱。Resin 與 $Mg-Y^{2-}$ 複合離子作用生成 $R_2Mg \cdot Y$ (R 表示 Resin) FORM，若用不含氨的水液洗滌時，則 Resin in Mg-Y FORM 將會發生水解反應：



如果用 PH 值在 7 以下的溶液洗滌時將會損失 Mg^{++} 而增 R_2H_2Y 加在 $R_2Mg \cdot Y$ 中的含量，因而在滴定時將會引進誤差，因此之故， $R_2Mg \cdot Y$ 必用稀氨水洗滌 (PH 值在 10 至 11)。

製備 $R_2Mg \cdot Y$ FORM 時，曾試過多種陰離子交換樹脂，例如 Zerolite FF (Cl 型) 25-50 mesh 樹脂亦可製備 $R_2Mg \cdot Y$ FORM，但是比較困難，Dowex-1-X4 (Cl 型) 100-200 mesh, Dowex-1X4 (Cl 型) 200-400 mesh 的樹脂亦曾試過，因為對於 Erio T 吸附作用較強，因此使樹脂變藍而溶液無色，致使觀察滴定終點發生困難。至於 Dowex 1-X4 (Cl 型) 及 Dowex 1-X-8 樹脂 (Cl 型)，顆粒大小以在 25-50 mesh 或 50-100 mesh 之間最能適合本實驗目的。

(2) 應用 Resin in Mg-Y FORM 進行取代反應，即



因為 $Ca^{++}, Sr^{++}, Ba^{++}, Mn^{++}$ 及 Hg^{++} 同 EDTA 生成 Metal chelate 的趨勢勝過 Mg^{++} 與 EDTA 生成 Metal Chelate，而指示劑 Erio T 同 Mg^{++} 生成 MgF^{-1} (F^{-2} 表示 Erio T 離子) 在鹼性溶液中呈紅色，但是 Ca^{++}, Sr^{++} 與 Erio T 作用生成

的 CaF^{-1} 及 SrF^{-1} 顏色較淺，而 Ba^{++} 與 Erio T 作用生成 BaF^{-1} 呈極淺的紫紅色，Erio T 對於 Mn^{++} 及 Hg^{++} 的作用更為困難，不但不現紅色，且因 PH 值在 10 時發生黃色沉澱，但是若加入足量的 Resin in Mg-EDTA FORM 或 Eluate of Mg-EDTA，由於 Mn^{++} 及 Hg^{++} 將 Mg-EDTA FORM 中之 Mg^{++} 代換，因而 Mg^{++} 同 Erio T 作用發生紅色呈色反應，此時便可以進行滴定而無困難。在進行滴定要充分攪拌最好加熱至 60°C 增加反應速度，然後進行滴定，各種離子滴定取用不同重量的 Resin in Mg-Y FORM 的量，由各實驗結果中可以看出影響較少，甚至於不須秤量只要加一小粒而溶液之紅色即可增加，Resin in Mg-Y FORM 不加秤量亦沒有太大的影響（在 0.4-0.06 克限制內），但是由實驗紀錄中知道滴定 Sr^{++} , Ba^{++} , Mn^{++} 及 Hg^{++} 時加入較大量之 Resin in Mg-Y FORM 或 Eluate of Mg-Y 可以得到較良好的結果。

(3) 指示劑 Erio T 在鹼性溶液中同金屬元素鎂生成 metal chelate 呈現紅色，鋇及鎂生成的 metal chelate 呈現較淺的紫紅色，銻及汞在 PH-10 時發生黃色沉澱，與指示劑殆不發生顏色，但加入 Resin in Mg-Y FORM 仍能滴定至終點呈現藍色。Resin 對於指示劑有吸附作用，靜置間愈久指示劑的顏色均集於表面。

謝 辭

本項實驗得承林主任一民先生惠予指示及支持，並承吾師程教授祥榮先生對實驗方法時時予以檢討暨指導，方能完成此一實驗，謹誌感謝。

參 考 文 獻

- (1) G. Schwarzenbach, Die Komplexometrische Titration (1956)
- (2) H. Flaschka, ETA Titrations (1959)
- (3) R. Rribil, A nalytical Aplication of EDTA and related compouns (1960)
- (4) C. N. Reilly, et. al., Anal Chem 29, 258 (1957)
- (5) C. N. Reilly, et. al., Anal Chem 29, 264 (1958)
- (6) C. N. Reilly, et. al., Anal Chem 32, 249 (1960)
- (7) P. F. Lott, et. al. Chemist Analyst 46, 30 (1957)
- (8) L. L. Lewis, et. al., Anal. Chem 32, 38 (1960)
- (9) E. D. Olsen, Anal. Chem 36, 2461 (1964)
- (10) D. W. Margerum, et. al., Anal Chem 37, 2220 (1965)