

氨三乙酸在螯合滴定中的应用

I. 氨三乙酸的滴定选择性与用于铜的测定

陈永兆 罗宗铭*

摘 要

氨三乙酸(NTA)的金属螯合物的稳定性比EDTA的减弱很大,以往在螯合滴定中不受重视。但从pH 5—6, NTA金属螯合物的表现稳定常数看来,在锰、镉、钴、锌、镍、铅、铜和铁(Ⅱ)中只有铜和铁的螯合物是大于 10^7 (见表1),这可使有一定数量的前六种金属存在而不干扰铜或铁的滴定。本试验证实以铬天蓝S为指示剂,在pH 5.2以NTA滴定铜时,可容许有15毫克的锰,3毫克的镉,1毫克的钴或锌,0.15毫克的镍和0.5毫克的铅不干扰滴定;铅大于0.5毫克时可用硫酸钠隐蔽。如在相同条件下以EDTA滴定铜,除少量锰外,其余金属是不允许存在的。这样NTA滴定铜的选择性很高,EDTA是无法获得的。铝和锡(Ⅳ)的干扰可用氟化钠隐蔽,钛和铁(Ⅲ)的干扰尚无适当办法消除。青铜合金中的铜可用NTA直接滴定,既快速而又准确。

氨三乙酸(NTA)与乙二氨四乙酸(EDTA)的络合性能早为G.Schwarzenbach研究。由于前者为四价螯合剂,与金属离子所形成的螯合物的稳定性远逊于EDTA,因此在螯合滴定中未受重视。1948年,G.Schwarzenbach等^[1]曾提出以NTA的二钾盐与金属离子络合后,用硷滴定反应所释出的一个氢离子,效果比用EDTA胜。此后NTA应用于为数有限的金属离子的滴定,如铝^[2]、钴(Ⅱ)和铅^[3]、铁(Ⅲ)^[4]、铜^[4-6]、镉、锌和镍^[6]与铈^[7]。

熟知螯合物的稳定性受溶液的酸度、其他络合剂等存在的影响,其表现稳定常数可从下式计算:

$$\log K_{M'} = \log K_{MY} - \log \alpha - \log \beta$$

K_{MY} 为金属螯合物的(绝对)稳定常数, α 和 β 分别为酸效应系数与络合效应系数(包括水解效应系数)。在螯合滴定中,如被滴定的金属离子的浓度为0.01M,而滴定误差为0.3%,则要求金属螯合物的表现稳定常数 $\geq 10^7$ (如误差为0.1%则为 10^8)。EDTA之所以甚至能用于滴定硷土金属和镁离子,由于螯合物有相当高的稳定性,适当控制条件,其表现稳定常数能达到上述要求。至于NTA,它的金属螯合物的稳定性比EDTA的减弱很大,在微酸性溶液中就已测出的稳定常数推算,

本文于1965年9月15日收到。

* 衡阳矿冶工程学院进修教师。

只有鉄和銅能被NTA滴定，表1列出NTA和EDTA的金屬螯合物在PH5至6間的表觀穩定常數的對數值，以作比較。

表I 在PH5至6 NTA及EDTA螯合物的表觀穩定常數(未考慮絡合效應、即以 $\beta = 1$ 、 $MY = \text{EDTA}$ 螯合物， $MX = \text{NTA}$ 螯合物， K 值及 $\log\alpha_H$ 值從文獻^[1,8,9]獲得。

陽 離 子	logK _{MY} / logK _{MX}	表 觀 穩 定 常 數 (對 數 值)								
		NTA				EDTA				
		pH	6.0	5.6	5.2	5.0	6.0	5.6	5.2	5.0
		log α_H	4.70	5.06	5.46	5.70	4.65	5.33	6.06	6.45
Ag ⁺	7.2 5.4		0.70	0.34	—	—	2.55	1.87	1.14	0.75
Mg ⁺²	8.69 5.41		0.71	0.35	—	—	4.04	3.36	2.63	2.24
Ba ⁺²	7.76 4.82		0.12	—	—	—	3.11	2.43	1.70	1.31
Sn ⁺²	8.63 4.98		0.28	—	—	—	3.98	3.30	2.57	2.18
Ca ⁺²	10.96 6.41		1.71	1.35	0.95	0.71	6.31	5.63	4.90	4.51
Mn ⁺²	14.04 7.44		2.74	2.38	1.98	1.74	9.39	8.71	7.98	7.59
Fe ⁺²	14.33 8.84		4.14	3.87	3.38	3.14	9.68	9.00	8.27	7.88
Cd ⁺²	16.46 9.83		5.13	4.77	4.37	4.13	11.81	11.13	10.40	10.01
Co ⁺²	16.31 10.38		5.68	5.32	4.92	4.68	11.66	10.98	10.25	9.86
Zn ⁺²	16.50 10.67		5.97	5.61	5.21	4.97	11.85	11.17	10.44	10.05
Ni ⁺²	18.62 11.53		6.83	6.47	6.07	5.83	13.97	13.29	12.56	12.17
Pb ⁺²	18.04 11.39		6.69	6.33	5.93	5.69	13.39	12.71	11.98	11.59
Cu ⁺²	18.80 12.96		8.26	7.90	7.50	7.26	14.15	13.47	12.74	12.35
Fe ⁺³	25.1 15.87		11.17	18.81	10.41	10.17	20.45	19.77	19.04	18.65

审視表 1, 在 pH 5—6 間 EDTA 的金属螯合物的表观稳定常数除 Ag^+ 、 Mg^{+2} 和 硷土金属外均大于 10^7 , 因此必然互相干扰滴定。至于 NTA, 只有鉄和銅的表观稳定常数是大于 $10^{7.5}$ ($K' = 10^{7.5}$ 时, 滴定誤差为 0.2%), 因此可容許有一定量錳、鈷、鎳、鋅、鎘、鉛等存在而不干扰銅或鉄的滴定, 这样不須借助于隱蔽或分离方法而使滴定的選擇性提高, 故 NTA 的絡合能力虽远遜于 EDTA, 但根据上述考虑, 則有时 NTA 又比 EDTA 优胜了, 基于此, 我們以 NTA 为滴定剂, 作銅的選擇滴定, 并能直接应用于滴淀青銅中的銅。以下的結果証明推断是正确。此外估計到以 NTA 滴定鉄、鈷、錳、鋅等 离子, 其選擇性亦将提高, 將繼續进行試驗。

实 驗 部 分

(一) 試剂及仪器:

(1) 0.05M NTA 溶液: 利用氨三乙酸微溶于水的性質而精制。称取 NTA 三鈉盐 (三級、上海試剂厂) 25 克, 加热溶于 50 毫升水中, 冷至 30—40°C, 慢慢加入液盐酸到溶液的 pH 达 1.5 左右, 此时氨三乙酸析出。冷却, 以布氏漏斗将沉淀滤出, 用热水約 250 毫升分次洗淨沉淀, 在 110°C 下烘干, 得氨三乙酸約 16 克, 取 8.8 克, 以 100 毫升含有氢氧化鈉 3.5 克的水溶解, 用硝酸調至約 pH 6, 并以 pH 6 的水稀釋至 1 升。此制备溶液是以六次甲基四胺維持在 pH 5.2 并以鉻天藍 S 为指示剂, 用标准銅溶液标定。

(2) 0.05M EDTA 溶液: 以鉻黑 T 为指示剂用标准鋅溶液标定。

(3) 0.05M 硝酸銅溶液: 在 pH 5.2, 以鉻天藍 S 或以 1—(2—吡啶基偶氮)—2—萘酚, PAN 作指示剂用标准 EDTA 溶液标定。

(4) 0.4% 鉻天藍 S (英国 B.D.H. 厂) 水溶液。

(5) 10% 六次甲基四胺緩冲液, 在 pH 計上以 1:2 硝酸調至 pH 5.6 左右。

(6) 各种离子溶液以相应的絡合滴定法标定。所有試剂, 除述明外均为国产分析純。水是以一次蒸餾水通过强酸型阳离子交換树脂的去阳离子水。

(7) 24—T 型 pH 計, 上海雷磁仪器厂出品

(二) 滴定方法:

取标准銅溶液 10 毫升 (含銅約 15 毫克), 加水 70 毫升, 六次甲基四胺溶液 12 毫升, 在 pH 計上以 1:2 硝酸調至 pH 5—6, 加 2—4 滴鉻天藍 S 指示剂, 以 NTA 溶液滴定至溶液由藍經过暗灰綠至黃淺綠色。如作干扰离子試驗, 則于銅后加入相应的阳离子溶液并按上法滴淀, 滴淀总体积为 90—100 毫升。

表 I 列出在 pH 4.7 至 6.4 以鉻天藍 S 为指示剂, 用銅溶液标定 NTA 溶液的結果。P. wehber⁽⁴⁾ 以鉻天藍 S 及紫脞酸胺均可作为 NTA 滴定銅的金属指示剂, 認为前者宜于在 pH 5.5—6.0, 而后者則宜于在 pH 5—5.5。我們发觉前者可在 pH 5.0—6.2 应用后者則宜在 pH 5.5—6.0, 終点均相当明显, 但在不同的 pH 下測得 NTA 的濃

度以用铬天蓝 S 作指示剂较为精密, 相对偏差在 0.2% 之内 (表 II 未列出紫脲酸铵作指示剂的结果); 且铬天蓝 S 的水溶液相当稳定, 保藏一月还可作应用, 紫脲酸铵虽与固体氯化钠混合使用, 但易吸水而变质。因此以后的实验只选用铬天蓝 S 作指示剂。

从酸效应, pH 愈低, 螯合物的稳定性愈差 (见表 I)。为了使 Cu—NTA 螯合物有足够的稳定性而又使其他离子能较大量存在而不干扰铜的滴定, 选择 pH 5.2—5.3 作为以后的实验的酸度是较有利的。

以 EDTA 滴定铜时, PAN 为一良好指示剂, 但以 NTA 滴定铜时就不能使用, Cu—PAN 络合物的 $\log K$ 等于 $16^{(10)}$, 而 Cu—NTA 的 $\log K$ 只有 12.96, 前者更为稳定, 使 NTA 不可能夺取 Cu—PAN 的铜离子, 因而无法显出终点变化, 由于 NTA 的金属螯合物的稳定性比 EDTA 的相差很大, 因此能用于 EDTA 滴定的指示剂, 未必能用于 NTA 滴定的。

表 III 列出锰、镉、钴、锌、镍、铅等影响 NTA 滴定铜的结果。从结果看来, pH 5.2 以铬天蓝 S 为指示剂, 用 NTA 直接滴定铜时, 可容许下列离子存在而不干扰 (以误差少于 0.5% 计); 锰 (15 毫克), 镉 (3 毫克)、钴或锌 (1 毫克)、镍 (0.15 毫克)、铅 (0.5 毫克) 和大量的镁 (硷土金属应相同)。这些阳离子的存在量与它们的 NTA 螯合物在 pH 5.2 的表现稳定常数有关 (参看表 I), 常数愈小, 可容许存在量愈大, 例如 Mn—NTA 螯合物的表现稳定常数只有 $10^{1.98}$, 所以能容许有 15 毫克的锰存在, 而 Pb—NTA 螯合物的表现稳定常数为 $10^{5.93}$, 有 0.5 毫克以上的铅时, 已使滴定铜的误差过大了。曾以 EDTA 在 pH 5.2 有上述元素存在下滴定铜, 发觉除容许有小量锰 (1.5 毫克) 外, 微量的镉、钴、锌、镍或铅均干扰滴定 (即与铜一同被滴定)。从表现稳定常数考虑是不难理解的, 因此在此 pH 下, 上述离子的 EDTA 螯合物的表现稳定常数均大于 10^7 , 故以 EDTA 滴定铜, 上述离子不允许存在。

表 II 在不同 pH 下以 0.04080M 铜溶液测得 NTA 的浓度 (每次滴定取 NTA 溶液 5 毫升, 以铬天蓝 S 作指示剂)

pH	测得 NTA 的浓度, M	终 点 情 况
4.7	0.05225	终点变化迟缓, 最后为橘黄色
5.0	0.05158	明 显
5.5	0.05150	明 显
6.0	0.05138*	明 显
6.2	0.05137	明 显
6.4	0.05451*	终点拖长, 不明显

* 2 次滴定的平均值, 余为三次。

表 III 在 pH 5.2 以 NTA 滴定銅时 錳、鎘、鈷、鋅、鎳、鉛等容許存在量的試驗。

其他离子加入量 毫 克		銅, 毫 克		誤 差	
		加 入 量	測 得 量	毫 克	%
Mn ⁺²	1.6	18.74	18.80	+0.06	+0.32
	7.8	18.74	18.74	±0	±0
	15.71	18.74	18.68	-0.06	-0.32
	18.85*	18.74	18.62	-0.12	-0.63
Cd ⁺²	3.9	14.60	14.62	+0.02	+0.12
	3.5	14.60	14.72	+0.12	+0.80
Co ⁺²	0.2	11.40	11.40	±0	±0
	1.2	11.40	11.45	+0.05	+0.44
	1.4*	11.40	11.47	+0.07	+0.61
Zn ⁺²	1.0	14.60	14.62	+0.02	+0.14
	1.2	11.50	11.59	+0.09	+0.78
	1.4	11.50	11.62	+0.12	+1.04
Ni ⁺²	0.15	11.50	11.52	+0.02	+0.17
	0.30	18.74	18.93	+0.19	+1.04
Pb ⁺²	0.50	11.30	11.34	+0.04	+0.35
	0.60	11.30	11.42	+0.12	+0.15
	1.1**	14.60	14.62	+0.02	+0.14
	5.4	14.60	14.53	-0.07	-0.48
	7.5	14.60	14.50	-0.10	-0.69
Al ⁺³	1.0***	11.47	11.45	-0.02	-0.17
	3.0	11.47	11.47	±0	±0
	5.0	11.47	11.40	-0.07	-0.61
Sn ⁺⁴	0.8****	19.00	19.02	+0.02	+0.11
	2.8	19.00	19.04	+0.04	+0.21
	4.1	11.45	11.26	-0.19	-1.66
Mg ⁺⁺	356	14.60	14.62	+0.02	+0.14
Zn ⁺² 0.72, Pb ⁺² 1.07 Sn ⁺⁴ 1.1		18.99	18.90	-0.09	-0.14
		11.34	11.39	+0.05	+0.44
		7.58	7.56	-0.02	-0.26
Sn ⁺² 0.96, Pb ⁺² 1.07 Sn ⁺⁴ 1.1		18.99	18.95	-0.04	-0.21
		11.34	11.32	-0.02	+0.17

* 終点开始施长。

** 1.1毫克以上的鉛加入2.0—3.5克Na₂SO₄·10H₂O以隱蔽之。*** 加入0.15—0.22克NaF隱蔽Al⁺³**** 用0.3—0.45克NaF隱蔽Sn⁺⁴

以 NTA 滴定銅有大于 0.5 毫克的鉛時，可用硫酸鈉隱蔽，但鉛多于 5 毫克時，由于所生成的硫酸鉛沉淀過多，既吸附銅離子使結果偏低，且使終點反復變化，不易確定，至于以 EDTA 滴定銅時，由于 EDTA 能將硫酸鉛沉淀溶解，消耗一部分以絡合鉛，使結果大為偏高，故用 EDTA 滴定銅時，不能以硫酸根消除鉛的干擾。

鋁和錫(IV)均干擾 NTA 或 EDTA 滴定銅，且前者封閉鉻天藍 S 指示劑，使用氟化鈉可將之隱蔽而消除干擾。但氟化鈉用量過多時，會使終點拖長(見表 III)。在 EDTA 滴定中，乳酸為錫(IV)的良好隱蔽^[11]，但以 NTA 滴定銅時，不能以乳酸隱蔽錫，因乳酸對銅有弱絡合能力($\log K = 2.70$ ^[12])，產生絡合效應，使 Cu—NTA 螯合物的表觀穩定常數小于 10^7 (pH 5.2)，即使 NTA 與銅不能定量絡合，又不能有終點突躍。

鈦(IV)和鐵(III)均干擾銅的滴定，如有過氧化氫時，鈦與銅一同被滴定。在 EDTA 滴定中亦能以乳酸隱蔽鈦(IV)，但在 NTA 滴定中，如上理由不能用乳酸隱蔽鈦。焦磷酸鈉可以隱蔽鈦，但對銅亦有相當強的絡合能力，氟化鈉能消除鐵(III)對鉻天藍 S 的封閉作用，但不能將鐵完全隱蔽；三乙醇胺在 pH 5.2 又不能隱蔽鐵。因此尚未有適當辦法以消除鈦和鐵對 NTA 滴定銅的干擾。

從以上試驗，確證以 NTA 滴定銅有相當高的選擇性，如以 EDTA 為滴定劑是無法獲得的，從 NTA 滴定銅所允許的金屬存在及其數量，估計 NTA 可直接滴定銅合金中的銅而不須將銅預先分離，以下以青銅合金中銅的滴定為例，得以証實。

(三) 青銅合金中銅的測定：

就青銅合金中含鋅、鉛和錫先作合成試樣的試驗，以氟化鈉隱蔽後，加入過量的 NTA，用標準銅溶液滴定剩余的 NTA，採用回滴法(即加入過量 NTA 後，用銅溶液回滴)既可保證錫不水解，又能使終點較敏銳，所得結果列于表 III 末二項。至于合金的分析方法制訂如下：

準確稱取合金約 0.12 克，以 3—4 毫升 1:1 硝酸溶解，繼加入 1:1 鹽酸 8 毫升，必要時加熱，此時析出的偏錫酸亦溶解。將溶液轉入 100 毫升容量瓶中，并稀釋至刻度，此時每毫升含銅約 1 毫克，吸取製備溶液 10 毫升，加水 70 毫升、氟化鈉 0.15 克和標準 NTA 溶液 5 毫升(以有一毫升過量的 NTA 為宜，過多則回滴時消耗銅亦多，影響終點判斷)，如上述滴定方法一樣，調節 pH 及加指示劑後，以標準銅溶液滴定剩余的 NTA，至溶液由黃淺綠色至暗灰色為終點。

標準青銅合金成分：Cu 84.44%，Pb 2.99—3.00%。

Zn 6.43%，Sn 6.00% (綜字 600 號，上海材料研究所出品)

測得結果：Cu 84.51±0.07% (7 次測定結果的平均值及其標準偏差)。

以上每一次滴定，溶液中有銅約 10 毫克，鉛約 0.36 毫克(不須隱蔽)，鋅約 0.8 毫克，錫約 0.7 毫克(用氟化鈉隱蔽)。根據表 III 的試驗結果，鉛、鋅和錫均不超過容許存在範圍，故能以 NTA 直接滴定銅而不須分離，這使方法既快速而又准

确。曾試以 EDTA 为滴定剂, 如上法滴定銅, 結果, 鉛和鋅与銅一同滴定, 使結果偏高約 9%。这进一步証明以 NTA 滴定銅的优越性。

参 考 文 献

- [1] G.Schwarzenbach and W.Biedermann, *Helv. Chim. Acta*, **31**, 331(1948); G 許伐辰巴赫著, 馬立人等譯, 絡合滴定法, 科学出版社, 1960年, 第12頁。
- [2] P.Weiber, *Z.anal. Chem.* **158**, 321(1957)
- [3] M.Kodama, A. Shimizu and H.Terakado, *J.Chem. Soc. Japan. Pure chem. Sect.* **81**, 1545(1960)
- [4] P.Weiber, *Z.anal. Chem.* **149**, 419(1956)
- [5] P.Weiber and W.Johannsen, *ibid*, **153**, 324(1956)
- [6] G.Numajiri, M.Kodama and A.Shinuzu, *Nippon Kagaku Zaahi*, **81**, 454(1960); *C.A.* 15222^d(1961).
- [7] E.Lassner, *Talanta*, **10**, 1229(1963)
- [8] I.M.Kolhoff and P.J.Elving, "Jreatise on Analytical Chemistry", Part I, Vol. I, P576, Interscience, New york, 1959.
- [9] R·蒲希比講授, 陈永兆等譯, "絡合滴定及其应用" 136頁, 科学出版社, 1961年。
- [10] B.F.Pease and M.B.Williams, *Anal. Chem*, **31**, 1045(1959)
- [11] 陈永兆、蕭錦荣、方仲根, *化学学报*, **30**, 330(1964)
- [12] J.Bjerrum, G.Schwarzenbach and L. G.Sillen, "Stability Constant", Part I, P12, The chemical Society, London, 1957.

The Uses of Nitrilo-triacetic Acid in Chelometry

I. The Selectivity of Nitrilo-triacetic Acid as a Titrant and the Use in the Titration of Copper

Chen Yung-Chao and Lo Chung-Min

Abstract

Nitrilo-triacetic acid (NTA) is a weaker chelometric agent than ethylenediamine-tetraacetic acid (EDTA), therefore it has been overlooked by researchers. It can be calculated that among the cations such as Fe(III), Cu, Zn, Ni, Co(II), Pb, Cd, Mn(II) etc., the apparent stability constants of the NTA complexes at pH 5.2 are less than 10^7 (the least number for a effective titration of metals) with the exception of Fe and Cu. From the theoretical point of view, certain amounts of Mn, Cd, Co, Zn, Ni, Pb, Mg and the alkaline earths will not interfere when Copper is titrated with NTA. This report proves that at pH 5.2, when 10–15 mg of Copper is titrated with NTA using chrome azurol S as indicator, the following metals (in mg) do not interfere: Mn(15), Cd(3), Co or Zn(1), Ni(0.15) and Pb(0.5). up to 5 mg of Pb and Al or Sn(IV) can be masked with sodium sulfate and ammonium fluoride respectively. If EDTA is used as a titrant, trace amount those metals will interfere the titration of copper seriously with the exception of Mn. Copper in bronze can be accurately titrated with NTA without preliminary separation. In some cases, NTA is a more selective titrant than EDTA.