

实用络合滴定法

[捷] R·蒲希比 著

APPLIED COMPLEXOMETRY

中山大学出版社

实用络合滴定法

【捷】R. 蒲希比 著

李焕然 陈焕光 杨秀环 译
黎启秀 张润建
陈永兆 校

中山大学出版社

内 容 简 介

本书共22章。前五章是基本理论。第六章分类介绍了四十多种金属离子的络合滴定法。第七章介绍阴离子的络合滴定。第八至廿二章介绍络合滴定法在合金、岩石、矿物、炉渣、水泥、玻璃、冶金、半导体材料、催化剂、颜料、油漆、电镀液等方面的实际应用。可供大专院校分析化学专业师生，工矿企业和研究单位的分析工作者参考。

Applied Complexometry

Rudolf Pribil

Pergamon, 1982

•

实用络合滴定法

【捷】R. 蒲希比

李焕然、陈焕光 杨秀环 译
黎启秀 张润建
陈永兆 校

•

中山大学出版社出版发行

广东省新华书店经销

广东韶关新华印刷厂印刷

850×1168毫米 32开本 16.75印张 406千字

1987年4月第1版 1987年4月第1次印刷

印数1—3,000册

统一书号: 13339·17 定价3.20元

责任编辑 张德贞

译者的话

络合滴定法是以络合反应为基础的容量分析方法。络合反应的有关理论和实践知识是分析化学的重要内容之一。目前已有六十多种元素可作直接或间接络合滴定，许多方法已成为日常的快速而又准确的分析规程。

本书为著名的Pergamon分析化学丛书的第五卷，是国际分析界有名的分析化学家、络合滴定法开拓者之一，R.蒲希比教授于1982年的新作。本书概述了络合滴定的理论，而更主要的是着重于实用，正如作者在前言中所述：“本专著主要地论及最近三十年来已研究出的实用分析方法”。全书共22章。前五章为络合滴定基本理论，而占全书四分之三的篇幅是分类详细介绍元素的各种络合滴定法，包括干扰和消除干扰的方法，及在合金、岩石、矿物、炉渣、水泥、玻璃、冶金、半导体材料、催化剂、颜料、油漆、电镀液、临床等方面的实际应用。各章内容反映了有关方面的最新研究成果和有效的操作规程，引用文献至1981年，内容丰富，结构严谨，是目前有关络合滴定理论及实用方面论述较全面的著作。它对于大专院校分析化学专业师生，工矿企业和研究单位的分析化学工作者是一本有价值的参考书。

本中译本是从Pergamon Series in Analytical Chemistry的第五卷的英译本《Applied Complexometry》译出。第一至五章为李焕然所译。第六章为陈焕光译，第七至八章为杨秀环译，第九章为杨秀环、张润建译，第十至十五章为黎启秀译，第十六至廿二章为张润建译。

全书由陈永兆教授校对与审阅。谨此致谢。

由于我们水平有限，书的内容涉及面又广，译文中错误之处在所难免，热忱敬希读者批评指正。

译者 1986年10月于广州中山大学

前 言

将近四十年前, Schwarzenbach首先以经典的酸碱指示剂、随后以紫脲酸铵和铬黑T用乙二胺四乙酸(EDTA)滴定分析钙和镁的论文发表后,震动了分析界,他创立并发展了滴定分析的一个新领域——络合滴定(又称络合滴定法、螯合滴定法)。

由于采用新的指示剂、隐蔽剂和适当的分离方法,络合滴定法已用于多组分的样品中50多种元素的快速分析。已经发表了2000多篇论及合金、矿石、无机物、炉渣、玻璃、燃料、药品、电镀浴、肥料、土壤等分析的论文。

络合滴定法——初看起来操作非常简单——已有比分析化学的任何其他分支更加详尽的理论阐述。Schwarzenbach、Flaschka和Ringbom的有名专著非常详细地论述了络合滴定法的理论。在Schwarzenbach、Flaschka、Welcher和West的书中只能找到单个元素络合滴定的“推荐方法”,这些方法同实用多少有点距离。当涉及到实际应用时则注出参考文献,而这些参考文献并不是都能查到的。

分析化学家在日常工作中经常会遇到怎样应用EDTA及类似试剂的问题,并且要求自己用较快速的容量方法代替费时而又较老的方法。这本专著主要论及近三十年来研究出的实用方法。在这方面,络合滴定法发展如此迅速,以致于所叙述的许多方法很快就被更简便的方法所代替,例如为络合滴定而特意设计的分解样品的某些特殊步骤就是如此。如果没有络合滴定作“最后一道操作”,离子交换分离和溶剂萃取就会大大失去它们的吸引力和实用性。

如上所述,这本书是从实用观点来讨论络合滴定法。“理论”则尽可能减少到为了帮助理解所必需的最重要的内容。讨论络合滴定(金属显色)指示剂的那一章,仅叙述那些在实践中确实被应用的指示剂。在近100种已知的指示剂中,仅有少数确实需要并且可以买到。在第六章中,读者将找到各种元素的络合滴定特性的简短叙述,以及简单的操作步骤和怎样使方法更有选择性的简短提示。

实际应用取决于样品的组成。在许多情况下样品是比较简单的,只要求测定一两种元素(电镀浴、颜料等)。相反,在合金或硅酸盐的分析中,取一份或几份样品溶液,可用EDTA测定一系列元素。编写最后这一部分的资料,要做到避免同前面章节不必要的重复或者过多的交叉引证,这是一项艰巨的工作。

我们意识到,许多化学工作者将只对自己的工作范围感兴趣,在该范围里他们是非常有经验的,他们可能发觉有些合适的方法被遗漏。尽管如此,我们希望这本书对所有对这种独特的滴定方法感兴趣的人会有所帮助。对本书捷文版已作了修订并补充了最新成就。

这本书原来是打算作为由Ronald Belcher教授创办并由Pergamon出版社出版的著名分析专著丛书的组成部分。由于种种变化,它的英译本被耽误了,在为出版社准备这个版本的最后日子里,Belcher教授的逝世使他未能看到这本书的问世。因此我们请求读者把这本书看作是纪念我们两人的好朋友Belcher教授的礼物。

R. 蒲希比, 布拉格

R.A.查默斯, 阿伯丁

目 录

第一章 络合滴定法的滴定剂	(1)
1.1 EDTA 的性质	(3)
1.2 EDTA 络合物的稳定性	(5)
1.3 EDTA 作为容量滴定剂	(11)
第二章 滴定终点的检测	(19)
2.1 络合滴定指示剂	(19)
2.1.1 引言	(19)
2.1.2 金属(显色)指示剂	(20)
2.1.3 金属指示剂的性质	(20)
2.1.4 指示剂的灵敏度和滴定的准确度	(21)
2.1.5 金属指示剂的简单综述	(24)
2.1.6 金属荧光指示剂	(53)
2.1.7 氧化还原指示剂	(57)
2.1.8 化学发光指示剂	(58)
2.1.9 指示剂的封闭	(58)
2.2 络合滴定中的仪器方法	(68)
第三章 隐蔽剂	(74)
3.1 隐蔽剂的分类	(75)
3.2 碱性介质中的隐蔽剂	(76)
3.2.1 氰化钾	(77)
3.2.2 三乙醇胺(TEA)	(80)
3.2.3 巯基乙酸(TGA)	(82)
3.2.4 3-巯基丙酸(MPA)	(84)
3.2.5 2,3-二巯基丙醇-[1](BAL)	(84)
3.2.6 2,3-二巯基丙烷磺酸钠(Unithiol)	(86)

3.2.7	二巯基丁二酸	(86)
3.2.8	氟化铵	(87)
3.2.9	过氧化氢	(87)
3.2.10	氢氧化钠或钾	(88)
3.3	酸性溶液中的隐蔽剂	(88)
3.3.1	硫酸钠或铵	(89)
3.3.2	碘化钾	(89)
3.3.3	硫代硫酸钠	(90)
3.3.4	硫脲	(90)
3.3.5	氨基硫脲	(91)
3.3.6	邻二氮菲(phen)	(91)
3.3.7	水杨酸衍生物	(92)
3.3.8	乙酰丙酮	(93)
3.3.9	过氧化氢	(93)
3.3.10	氟化铵	(94)
3.4	沉淀隐蔽	(95)
3.5	小结	(97)
第四章	分离方法	(103)
4.1	在溶解时的分离	(103)
4.2	沉淀分离	(104)
4.3	电解分离	(104)
4.4	离子交换分离	(105)
4.5	液-液萃取分离	(105)
第五章	仪器和溶液	(109)
5.1	玻璃和塑料容器	(109)
5.2	试剂	(110)
5.2.1	乙二胺四乙酸	(110)
5.2.2	标准EDTA溶液的稳定性	(111)
5.2.3	EDTA溶液的标定	(112)
5.2.4	其它标准溶液的制备	(113)

5.2.5 指示剂的配制	(114)
5.2.6 缓冲溶液	(115)

第六章 EDTA 络合物的分类 (117)

6.1 第 I 组阳离子的络合滴定法 (119)

6.1.1 钙	(119)
6.1.2 铈	(124)
6.1.3 钍	(125)
6.1.4 铀	(134)
6.1.5 铋	(136)
6.1.6 铁	(143)
6.1.7 铍	(151)
6.1.8 钼	(155)
6.1.9 镧	(159)
6.1.10 铈	(164)
6.1.11 铈	(168)
6.1.12 钛	(175)
6.1.13 锡	(182)
6.1.14 汞	(187)

6.2 第 II 组阳离子的络合滴定法 (192)

6.2.1 铜	(193)
6.2.2 铅	(201)
6.2.3 镍	(205)
6.2.4 钴	(211)
6.2.4.1 钴(II)的测定	(211)
6.2.4.2 钴(III)的测定	(212)
6.2.4.3 镍和钴的测定	(213)
6.2.5 锌	(217)
6.2.6 镉	(223)
6.2.6.1 锌存在时镉的测定	(225)
6.2.6.2 铜存在时镉的测定	(226)

6.2.7	铝	(227)
6.2.8	锰	(237)
6.2.9	钼	(244)
6.2.9.1	钼(VI)的测定	(245)
6.2.9.2	钼(V)的测定	(245)
6.2.9.3	钼与羟胺成三元络合物的测定	(246)
6.2.10	钒	(251)
6.2.10.1	钒(V)的测定	(252)
6.2.10.2	钒(IV)的测定	(252)
6.2.11	稀土元素(RE)——镧系元素	(256)
6.3	第Ⅱ组阳离子的络合滴定法	(264)
6.3.1	钙和镁	(265)
6.3.1.1	钙的直接测定	(265)
6.3.1.2	钙的间接测定	(266)
6.3.1.3	镁的测定	(266)
6.3.1.4	有镁存在下钙的测定	(266)
6.3.1.5	有 $Mg(OH)_2$ 存在下钙的测定	(267)
6.3.1.6	在测定钙时隐蔽镁	(269)
6.3.1.7	钙或镁的分离	(270)
6.3.1.8	用各种络合剂测定钙和镁	(271)
6.3.1.9	钙和镁的隐蔽	(280)
6.3.2	锶	(284)
6.3.3	钡	(286)
6.3.4	铍	(288)
6.3.5	银	(290)
6.3.6	碱金属	(292)
6.3.7	金和铂系金属	(295)

第七章 阴离子的络合滴定 (297)

7.1 氟化物 (297)

7.1.1 以 CaF_2 形式测定氟化物 (297)

7.1.2	以 PbClF 形式测定氟化物	(298)
7.1.3	以 PbBrF 形式测定氟化物	(299)
7.1.4	以 CeF_3 形式测定氟化物	(299)
7.1.5	以 $\text{LaF}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ 形式测定氟化物	(300)
7.1.6	用硝酸铍直接滴定测定氟化物	(300)
7.1.7	用 $\text{U}(\text{SO}_4)_2$ 溶液直接滴定氟化物	(301)
7.2	硫酸盐的测定	(302)
7.2.1	以 BaSO_4 形式测定硫酸盐	(302)
7.2.2	以 PbSO_4 形式测定硫酸盐	(305)
7.3	磷酸盐的测定	(309)
7.3.1	以 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 形式测定磷酸盐	(309)
7.3.2	以 $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 形式测定磷酸盐	(310)
7.3.3	以 BiPO_4 形式测定磷酸盐	(311)
7.3.4	以 $\text{Th}_3(\text{PO}_4)_4$ 形式测定磷酸盐	(311)
7.3.5	以 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 或 $\text{ZrO}(\text{HPO}_4)$ 形式测定磷酸盐	(312)
7.3.6	用沉淀滴定法测定磷酸盐	(314)
第八章	分析上的应用	(318)
第九章	合金分析	(319)
9.1	铝和铝合金	(319)
9.1.1	镁的测定	(320)
9.1.2	铝合金中锌的测定	(323)
9.1.3	二元 Al-Zn 合金 (ALZINOY) 中铝的测定	(328)
9.1.4	铝合金中铅和铋的测定	(328)
9.1.5	铝和钛二元合金的分析	(329)
9.1.6	铝和镧系元素的二元合金分析	(331)
9.1.7	一些其它铝合金的分析	(331)
9.2	铁和铁合金	(335)
9.2.1	二元标准合金的分析	(336)
9.2.2	钢和铸铁的分析	(346)
9.3	铅和铅合金	(367)

9.3.1	其它金属存在时铅的测定	(368)
9.3.2	铅渣中铅的测定	(368)
9.3.3	蓄电池隔板中铅的测定	(369)
9.3.4	简单铅锡合金的分析	(370)
9.3.5	白铜(Pb-Sn-Sb-Cd)的分析	(371)
9.3.6	低熔合金的分析	(372)
9.3.7	Bi-Pb-Sn合金的分析	(374)
9.3.8	低熔点Pb-In合金的分析	(376)
9.3.9	铅银合金的分析	(377)
9.3.10	黄铜和青铜中铅和锌的测定	(380)
9.4	铜和铜合金	(382)
9.4.1	黄铜和炮铜中锡的测定	(383)
9.4.2	黄铜和青铜中铅的测定	(384)
9.4.3	Cu-Zn合金中锌和铜的测定	(384)
9.4.4	黄铜中锌和铅的测定	386
9.4.5	铜合金中镉的测定	(387)
9.4.6	铜合金中锰的测定	(388)
9.4.7	铜合金中铝的测定	(388)
9.4.8	各种铜合金的全分析	(389)

第十章 岩石和矿石的分析 (395)

10.1	石灰石、白云石和菱镁矿的分析	(395)
10.1.1	菱镁矿中钙的测定	(397)
10.1.2	白云石和石灰石中镁的测定	(400)
10.1.3	烧石灰石中CaO的测定	(401)
10.2	萤石和冰晶石	(401)
10.2.1	氟石的分析——Nielsch法	(401)
10.2.2	氟石的分析——Povondra等法	(402)
10.2.3	氟石中CaF ₂ 的测定	(404)
10.2.4	Steinhauser等法分析氟石	(405)
10.2.5	冰晶石中氟化物的测定	(405)

10.3	磷酸盐的分析	(406)
10.4	独居石的分析	(407)
第十一章	硅酸盐和岩石的分析	(412)
11.1	硅酸盐和岩石的部分分析	(414)
11.1.1	铝	(414)
11.1.2	钙和镁	(417)
11.1.3	其它方法	(417)
第十二章	炉渣的分析	(420)
12.1	炉渣中单个组分的测定	(420)
12.1.1	钙	(420)
12.1.2	镁	(421)
12.1.3	钙和镁	(421)
12.1.4	铝	(422)
12.1.5	铁	(423)
12.1.6	锰	(423)
12.1.7	金属铁	(424)
12.1.8	铀炉渣的镁和氧化镁	(424)
12.2	炉渣的全分析	(425)
12.2.1	WaKamatsu法分析碱性炉渣	(425)
12.2.2	Endo法分析炉渣	(425)
12.2.3	碱性炉渣的分析	(426)
12.2.4	PFibil等法分析炉渣	(427)
12.3	联合法分析炉渣	(428)
12.3.1	化铁炉渣的分析	(428)
12.3.2	高含量锰和磷的炉渣分析	(431)
第十三章	水泥分析	(434)
13.1	CaO和MgO的测定	(434)
13.2	铝的测定	(437)
13.3	水泥的全分析	(437)
13.3.1	水泥分析(Jugovic法)	(438)

13.3.2	水泥的快速分析(stiglitz等法).....	(438)
13.3.3	硅铝酸盐的分析(Debras-Guédon法).....	(439)
13.3.4	水泥分析(Naidu等法).....	(439)
13.3.5	络合滴定水泥中的硫酸盐.....	(440)
第十四章	玻璃的分析	(443)
14.1	玻璃中钙, 镁和锰的测定.....	(443)
14.2	锆的测定.....	(444)
14.3	钽的测定.....	(446)
14.4	钽、钨、钡和硼的测定.....	(446)
14.5	玻璃的部分分析.....	(447)
第十五章	矿石和精矿的分析	(451)
15.1	铅矿石和精矿.....	(451)
15.1.1	方铅矿中铅的测定.....	(451)
15.1.2	方铅矿中铅和硫的测定.....	(452)
15.1.3	矿石中铅的测定.....	(453)
15.1.4	离子交换分离后, 矿石中铅的测定.....	(453)
15.2	锌矿石和精矿.....	(454)
15.2.1	精矿中锌的测定.....	(455)
15.2.2	矿石中锌的测定.....	(456)
15.2.3	锌精矿中硫的测定.....	(456)
15.3	铟-铅矿石.....	(456)
15.4	铬矿石.....	(459)
15.4.1	全用络合滴定法分析铬矿.....	(459)
15.4.2	Král法分析铬矿.....	(460)
15.5	锰矿石.....	(460)
15.5.1	锰的测定(Povondra等法).....	(461)
15.5.2	锰的测定(Endo等法).....	(461)
15.5.3	离子交换分离后锰的测定.....	(462)
15.6	铜矿石的分析.....	(462)
15.7	矿石和精矿中钙和镁的测定.....	(464)

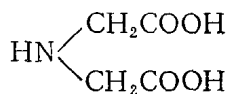
第十六章 铁氧体的分析	(468)
16.1 铁氧体的溶解	(468)
16.2 铁的分 离	(469)
16.3 个别铁氧体的分析	(470)
16.3.1 铁氧体中镁的快速测定	(471)
16.3.2 锆-铁氧体中锆的测定	(471)
16.3.3 Zn-Mn铁氧体中锌的测定	(471)
16.3.4 Mn-Zn-Mg铁氧体的分析	(472)
16.3.5 Mn-Zn铁氧体的分析	(472)
16.3.6 Co-Mn-Mg铁氧体的分析	(473)
16.3.7 Co-Ba铁氧体的分析	(474)
16.3.8 Pb-Ni-Mg铁氧体的分析	(474)
16.4 铁氧体的电位分析法	(474)
第十七章 半导体的分析	(478)
第十八章 催化剂的分析	(481)
第十九章 颜料的分析	(488)
第二十章 油漆催干剂的分析	(492)
第二十一章 电镀液的分析	(494)
21.1 酸 镀 液	(494)
21.1.1 铜电镀液的分析	(495)
21.1.2 镍电镀液的分析	(496)
21.1.3 锌电镀液的分析	(496)
21.1.4 锡电镀液的分析	(497)
21.1.5 铅电镀液的分析	(497)
21.2 碱性镀液	(497)
21.2.1 银电镀液的分析	(498)
21.2.2 铜电镀液的分析	(499)
21.2.3 锌电镀液的分析	(500)
21.2.4 镉电镀液的分析	(500)
21.2.5 黄铜电镀液的分析	(502)

21.2.6	镍电镀液的分析	(504)
21.2.7	黄铜和镍电镀液中杂质的测定	(504)
21.3	铬电镀液的分析	(505)
21.4	特殊电镀液的分析	(507)
21.4.1	镓-铜电镀液的分析	(507)
21.4.2	铜-锡电镀液的分析	(507)
21.4.3	金电镀液中镓的测定	(507)
21.4.4	金电镀液中铜的测定	(508)
21.4.5	金电镀液中铜、镍和锌的测定	(508)
21.4.6	金电镀液中铜、镍和铝的测定	(509)
21.4.7	氰化金电镀液的分析	(509)
21.4.8	金-铈电镀液中铈的测定	(510)
21.4.9	镉电镀液中NTA和镉的测定	(510)
21.4.10	四水合酒石酸钾钠的测定	(510)
第二十二章	络合滴定法的其它应用	(514)
22.1	药物分析	(514)
22.2	临床分析	(515)
22.3	食品分析	(515)

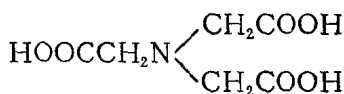
第一章 络合滴定法的滴定剂

在至少具有一个络合形成基 $-N(CH_2COOH)_2$ 的 80 至 100 种氨基多羧酸中只有几个能应用作为滴定剂。

让我们从最简单的化合物亚氨基二乙酸(I: IDA)和氨三乙酸(II: NTA)开始:



I: IDA

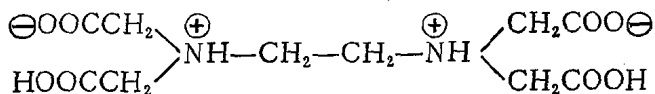


II: NTA

亚氨基二乙酸在络合滴定法中没有实际用途,但对于最重要的金属指示剂和金属荧光指示剂的合成是很有价值的。

氨三乙酸比本书所述的其它滴定剂与金属形成稳定性更小的络合物,因而现在已很少作滴定剂用。

根据配位化学,大家知道最稳定的螯合物是中心原子与配位体键合形成五员或六员环以及中心原子的配位位置已被相同的配位分子完全占有的那些螯合物。显然,一个亚氨基二乙酸基不能满足这种要求,只有含二个这种基团的化合物才能一步形成 1:1 的络合物。这类络合物在乙二胺四乙酸(III: EDTA)就可得到。



III: EDTA

大多数金属与 EDTA 实际上立即形成难离解的水溶性络合物,它们往往是无色的。仅与有色阳离子才形成有色络合物。所有的EDTA络合物都具有1:1的组成,不形成双核络合物 M_2L 或