

祝贺陈永兆教授八十寿辰

络 合 滴 定 论 文 集

中山大学化学系编

1992年9月 广州

序 言

陈永兆教授等的《络合滴定论文集》行将出版，索序於愚。作为小同行、同乡、老友记，安能缄默，故不揣浅陋，谨陈鄙意。

首先，我知道本论文集是为庆祝陈教授八十寿辰而出版的。“人生七十古来稀”，况八十乎！在此我衷心祝贺陈教授长寿健康，并为中国化学作出更多的贡献。

其次，个人认为分析化学虽有理论和实践（或应用）两方面，而事实上应以实践为主。理论只能起协助实践的作用。所以一位欧洲教授有言：如无实践，理论将一文不值。自古以来分析的产生与进步起因於需要。没有一位古代国王想知道他的新王冠是否纯金所制，希腊哲人阿基米得（公元前287~212）不致裸体从浴室跑出来，大喊“成功了”（故事见泰西五十轶事，我在中学时学英文的课本）。例子很多，不胜枚举。在实践方面，最吸引人的方法是既简单、经济，又足够准确的方法。简单则快速，并节省人力、时间。经济指花钱少。足够准确则是另一项选择方法的重要指标。看来螯合滴定是符合上述条件而能吸引用者。我衷心祝贺陈教授四十年来所获得成就。他引入新的隐蔽剂，新的指示剂，新的螯合剂等，从而扩大了螯合滴定的范围。

时下有些人认为化学分析应该进入博物馆，或者认为仪器分析可取代化学分析。这都是对分析化学缺少认识或理解。公元前十三世纪已知有火试金法。此法至今仍为采金业及造币厂等所使用。至於仪器分析与化学分析乃系相互补充，而决不相互排挤。明乎此者，则分析化学前途无量。同理，螯合滴定的前途亦无量。这也是我乐意为此论文集写序的原因之一。

每种分析方法均有其自身之优缺点。倘使我们的每一分析工作者都能掌握各法的优缺点，则对於解决分析问题大有裨益。可惜目前水平距此还有一段路程。因此自然会产生不必要的困扰。我曾参加一个学术报告会。会中有一论文是用质谱法检出某一有机试样中有水。按说这问题用经典有机分析方法很容易解决，何劳大材小用。

总的说来，本文之目的有二：一是衷心祝贺陈教授八十周年寿辰，~~另一是说明~~ ~~易的~~分析方法最有实用前途。

梁树森

一九九二年七月廿八日於香港

陈永兆教授简历

陈永兆 男，1912年11月出生，广东广州市人。1940年毕业于岭南大学化学系，历任岭南大学讲师、副教授，1952年起任中山大学副教授、教授。

陈永兆教授曾任中国化学会理事，中国化学会广东分会秘书长，中国机械工程师会理化检验学会理事，广东省科学技术协会第二届委员，《化学通报》、《分析化学》、《高等学校化学学报》等杂志的编委，《分析化学丛书》和《中国大百科全书》化学卷分析化学组的编委等职。

陈永兆教授长期从事分析化学的教学工作，曾为本科生、研究生讲授过《水分析》、《工业分析》、《分析化学》、《高等分析化学》和《化学分析选读》等课程。他从1964年开始招收研究生，并先后指导多名年轻教师和进修教师。他治学严谨，诲人不倦，为祖国培养了许多化学方面的人才。

陈永兆教授长期致力于络合滴定法的研究，造诣很深，先后发表论文40多篇，出版专著1本，译（校）著4本，对我国络合滴定法的发展做出了卓越的贡献。

陈永兆教授先后撰写了6篇关于络合滴定的综合评述论文，系统地介绍和评述了各时期络合滴定法的进展。他对络合滴定新隐蔽剂进行大量的研究，先后发现了乳酸、苹果酸、甘油酸、苦杏仁酸和二苯羟乙酸等优良隐蔽剂，其中关于乳酸和苦杏仁酸的研究成果在国内外已被广泛应用。他在络合滴定新指示剂、新滴定剂，以及光度络合滴定、电位络合滴定等方面，也取得了丰硕的研究成果。他的研究课题——络合滴定新试剂及微处理机控制的自动络合滴定的研究曾得到国家自然科学基金的资助。他的上述研究成果，以其系统性、实用性和创新性的鲜明特点而为国内分析界所公认和称道。他的《络合滴定新试剂新体系的研究》系列论文荣获广东省1990年自然科学二等奖，还7次获得广东省高教局和中山大学等科技成果奖励。1990年12月，国家教委授予陈永兆教授荣誉证书，表彰他从事高校科技工作四十年取得显著成绩。

陈永兆教授所著的《络合滴定》（科学出版社，1986）一书，选用国内外文献一千多篇，并总结了作者多年来在这一领域的研究工作，在阐述络合滴定基本理论的基础上，着重介绍络合滴定的新进展。本书立论严谨，叙述深入浅出，内容比诸国外同类书籍实无逊色，曾于1986年被选送到第35届国际图书博览会（法兰克福）展览。他的译（校）著有《络合滴定及其应用》（科学出版社，1961）、《EDTA及同类化合物的分析应用》（地质出版社，1982）、《实用络合滴定法》（中山大学出版社，1987）以及《无机痕量分析的分离和预富集方法》（地质出版社，1986）。

陈永兆教授热爱祖国，开明豁达，以及严谨的科学态度，求实的工作作风等高尚品德，深受同行和晚辈崇敬。

1983年，陈永兆教授的传略已被载入《中国科学家辞典》（《中国科学家辞典》，编委会编，山东科技出版社，1983，现代第二分册，182~183页）。陈永兆教授的传略还将载入《中国人名辞典》（《中国人名辞典》编委会编）。

前 言

络合滴定又称整合滴定，是四十年代中期发展起来的容量分析方法。本法的滴定剂主要是乙二胺四乙酸(EDTA)一类的氨羧络合剂。各种金属指示剂的合成和引进及隐蔽剂的采用，使滴定的准确度和选择性大为提高。用仪器方法检测终点，可以进一步提高方法的准确度和灵敏度，有时可用于有色或混浊的溶液，还有利于实现自动滴定。目前，络合滴定法已可作六十多种元素的直接或间接滴定，许多方法已成为例行分析规程或标准方法。络合滴定法简单、快速、准确，已成为化学分析的一个重要分支。

1959年中国科学院化学研究所(由梁树权教授主持)聘请络合滴定法开拓者之一捷克的蒲希比教授到北京讲学，传授络合滴定法。当时，陈永兆教授在讲习班当口译和实验指导。班后，他与同行将蒲希比的讲义翻译成《络合滴定及其应用》一书。这些工作使陈永兆教授受益良多，促使他致力于络合滴定法的研究，并带动分析化学教研室的教师深入研究此法。

值此陈永兆教授八十寿辰之际，我们将陈永兆教授和分析化学教研室其他教师三十年来在络合滴定方面的主要研究成果汇编成论文集，以此作为献给陈永兆教授的生日礼物，也是在这方面工作的阶段性总结。

本论文集第(一至九)篇是综合评述论文。六十年代初，关于络合滴定法的基本理论与国外研究动态，在我国尚未广为介绍。1961年后，陈永兆教授先后撰写了6篇综合评述文章(一至六)，涉及整合剂、金属指示剂和隐蔽剂等的基本理论与新进展，刊登于《化学通报》等杂志和在一些全国性学术会议上报告，为推动本法在我国的发展作出了贡献。(七至九)是新近发表的综合评述文章。

提高选择性是络合滴定重要的研究课题，应用隐蔽剂则是提高选择性的重要途径。陈永兆教授等大量的工作就是进行新隐蔽剂的研究(十至二十九)。从六十年代初起，针对当时可在酸性溶液中使用的隐蔽剂较少，陈永兆教授进行了一系列 α -羟基羧酸的隐蔽性能的研究，先后发现乳酸、苹果酸、甘油酸、苦杏仁酸和二苯羟乙酸在弱酸性溶液中是锡和钛的选择性隐蔽剂，苹果酸还可作轻稀土的隐蔽剂。还发现以DCTA为整合剂时，丙二酸是铝的专属性隐蔽剂。利用上述隐蔽剂，制订了某些矿石和合金中锡、钛或铝等的选择性测定方法。

从不断出现的有机显色剂中筛选出具有优良性能的指示剂，是指示剂研究的重要方向。在陈永兆教授指导下，陆续发现，5-Br-PADAT和3,5-Br₂-PADAT、BTAMB和TAMB、5-Cl-PADAB是铜的优良指示剂，5-Br-PADAP是铋的优良指示剂(三十五至三十八)。

(十六、三十九至四十二、五十和五十三)是微量稀土、铁、铝、钛、半微量和微量铜的光度络合滴定。由于利用选择性隐蔽剂、酸效应或选择性滴定剂和选择性指示剂来提高方法的选择性，使得可不用分离而直接测定许多复杂样品中的上述元素。

(四十三至四十七和五十二)是微量铈、锆、钛、钍、铝、铁和铜的库仑络合滴定。由于灵活地应用合适的隐蔽剂，很好地克服了一般库仑络合滴定选择性不高的缺点。

(四十八和五十一)是铝和铜的选择性电位络合滴定。

作为络合滴定的螯合剂，EDTA无疑占主要地位。然而，由于若干其它氨基络合剂具有EDTA所没有的一些特性，对它们的研究和应用，人们一直怀着极大的兴趣。陈永兆教授等对NTA（三十二）、DCTA（二十、二十二至二十五和四十至四十二）和EDTP（四十九至五十四）进行过一系列应用研究。EDTP是铜的高选择性螯合剂，通过辅以选择性指示剂、光度法或电位法检测终点，建立了各有特色的高选择性滴定铜的方法，从而结束了国内外EDTP滴定铜长达二十年未能得到实际应用的局面。

滴定分析的自动化一直是人们努力追求的目标，随着计算机特别是微型计算机的兴起，微机控制的自动滴定系统也应运而生，这使自动滴定进入了一个崭新的时期。化学计量学的发展和微机的普及应用，也推动了滴定分析的进一步发展。（五十五和五十六）就是近年来在这方面的阶段研究成果。

以上概括了迄今陈永兆教授和分析化学教研室的其他教师在络合滴定方面的主要工作。由于种种原因，本论文集集中难免会有不足或错误之处，诚恳欢迎同行批评指正。

承蒙中国科学院学部委员梁树权教授在百忙中为本论文集作序，在此深致谢意！

附 陈永兆教授的著作和译(校)著书目:

(一) 分析化学丛书 第一卷 第五册 络合滴定

陈永兆 著

科学出版社 1986年

(二) 络合滴定及其应用

R. 蒲希比 讲授

陈永兆 汪尔康 庞叔薇 蔡起秀 李芥青 洪水皆 译

梁树权 编校

科学出版社 1961年

(三) EDTA 及同类化合物的分析应用

R. 蒲希比 著

赵亢臣 译

陈永兆 校

地质出版社 1982 年

(四) 无机痕量分析的分离和预富集方法

J. 明切斯基 J. 查斯托斯卡 R. 戴齐斯基 著

陈永兆 李焕然 陈惠凤 陈焕光 译

陈永兆 校

地质出版社 1986 年

(五) 实用络合滴定法

R. 蒲希比 著

李焕然 陈焕光 杨秀环 黎启秀 张润建 译

陈永兆 校

中山大学出版社 1987 年

目 录

序 言

陈永兆教授简历

前 言

综 述

- (一) 络合滴定 I. 整合剂及其新近发展。
陈永兆, 化学通报, 1962, (3), 15..... 1
- (二) 络合滴定 II. 金属指示剂及其发展状况。
陈永兆, 化学通报, 1962, (11), 4..... 12
- (三) 钙的络合滴定的进展。
陈永兆, 化学通报, 1963, (8), 33 23
- (四) 整合滴定的新进展。
陈永兆, 化学通报, 1964, (4), 1 30
- (五) 整合滴定的进展。
陈永兆, 广东冶金分析情报, 1978, (1), 4..... 40
- (六) 三十年来我国化学分析的成就。
梁树权、曾云鹗、陈永兆、董万堂, 分析化学, 1980, 8(1), 1 63
- (七) 微型计算机在自动滴定中的应用。
湛尚冬、莫金垣, 分析试验室, 1987, 6(1), 41 72
- (八) 络合滴定。
陈焕光, 分析试验室, 1987, 6(5-6), 94 77
- (九) 络合滴定分析。
陈焕光, 分析试验室, 1989, 8(4), 118..... 86

研 究 论 文

- (十) 羟基羧酸在整合滴定中的应用 I. 以乳酸隐蔽锡(IV)及锡的滴定。
陈永兆、肖锦荣、方仲根, 化学学报, 1964, 30(3), 330 96
- (十一) THE USES OF HYDROXY ACIDS IN CHELATOMETRY THE MASKING OF TIN
(IV) WITH LACTIC ACID AND THE INDIRECT TITRATION OF TIN.
Chen Yung-Chao (陈永兆) et al., SCIENTIA SINICA, 1965, 14(3), 396..... 102
- (十二) 隐蔽剂在整合滴定中的应用 II. 以乳酸隐蔽钛(IV)与钛的间接滴定。
陈永兆、李焕然, 化学学报, 1965, 31(5), 391..... 109
- (十三) 隐蔽剂在整合滴定中的应用 III. 再论以乳酸隐蔽钛(IV)及
钛铁矿等中钛的滴定。
陈永兆、李焕然、郑本亨、陈耀荣..... 117

- (十四) 苹果酸和甘油酸对锡(IV)的隐蔽及锡的螯合滴定。
陈永兆、李文义、陈兴锦, 中山大学学报, 1963, (4), 63118
- (十五) 隐蔽剂在螯合滴定中的应用 V. 以苹果酸隐蔽钛(IV)和钛铁矿等钛的测定。
陈永兆、孔聘颜、高伟深、李绍全, 中山大学学报, 1966, (1), 47126
- (十六) 隐蔽剂在螯合滴定中的应用 VI. 以苹果酸隐蔽轻稀土元素及其微量分光光度测定。
陈永兆、李焕然, 化学学报, 1980, 38(4), 323136
- (十七) 隐蔽剂在螯合滴定中的应用 VII. 苦杏仁酸作为钛(IV)的新隐蔽剂。
陈永兆, 化学学报, 1980, 38(4), 331144
- (十八) 隐蔽剂在螯合滴定中的应用 VIII. 铝矾土和硅酸盐等钛铝铁的连续螯合滴定——以苦杏仁酸和氟化铵为隐蔽剂。
陈永兆、张大经、陈焕光、杨发景、肖礼吉, 中山大学学报, 1979(4), 29151
- (十九) 隐蔽剂在螯合滴定中的应用 IX. 锡精矿中锡的络合滴定——以乳酸为隐蔽剂。
陈永兆、谢镜明、陈佩玲、谭观河, 中山大学学报, 1980, (3), 78159
- (二十) 隐蔽剂在螯合滴定中的应用 X. 丙二酸可作为铝的专属性隐蔽剂。
陈永兆、陈焕光, 高等学校化学学报, 1984, 5(1), 51164
- (二十一) 隐蔽剂在螯合滴定中的应用 XI. 苦杏仁酸可作为锡(IV)的新隐蔽剂。
陈永兆、陈焕光、黎宪纲、杜达安, 高等学校化学报, 1983, 4(6), 709170
- (二十二) 隐蔽剂在螯合滴定中的应用 XII. 以DCTA为螯合剂在pH为4时丙二酸隐蔽铝的性能。
陈永兆、陈焕光、赖志辉、王绍恩, 中山大学学报, 1983, (4), 10176
- (二十三) 隐蔽剂在螯合滴定中的应用 XIII. 二苯羟乙酸隐蔽钛(IV)的研究。
陈永兆、邱若兰、陈焕光, 高等学校化学学报, 1985, 6(2), 115183
- (二十四) 隐蔽剂在螯合滴定中的应用 XIV. 用EDTA和DCTA—苦杏仁酸隐蔽法间接测定锡(IV)。
陈永兆、陈焕光、韩坚, 分析试验室, 1988, 7(4), 10188
- (二十五) 隐蔽剂在螯合滴定中的应用 XV. 用EDTA和DCTA—乳酸隐蔽法测定锡(IV)。
陈永兆、陈焕光、张群齐, 冶金分析, 1987, 7(5), 37191
- (二十六) 大量锡中铜、锡和铅的螯合滴定。
陈永兆、林治权, 理化检验通讯, 1966, (1), 46195
- (二十七) 铝矾土中三氧化二铝含量的快速测定——以苦杏仁酸隐蔽钛络合滴定铝。
陈永兆, 化学通报, 1987, (2), 19199
- (二十八) 磷矿石中铝的络合滴定。
陈永兆、孔聘颜、李绍新、田莲藕, 中山大学学报, 1963, (4), 71202
- (二十九) 锡青铜、铅锌矿中锌、铅的络合滴定——利用氨基丙酸铵的掩蔽性能。
李焕然、张润建、林如城, 分析化学, 1978, 6(6), 420210
- (三十) 锆英石中锆(钇)的络合滴定 以二甲酚橙作指示剂。

- 陈永兆、郑静宜、傅瑶娟, 中山大学学报, 1963, (1-2), 67216
- (三十一) 锆(钼)的络合滴定与离子聚合。
容庆新、黄桂荣, 中国化学会分析化学学术会议论文摘要集, 1964, 第6页...221
- (三十二) 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, 中山大学学报, 1965, (4), 495223
- (三十三) 铁钛、铝钛和铁铝钛的连续螯合滴定。
陈永兆、高伟深、谢正文.....231
- (三十四) 硝酸钍中微量稀土元素的分离和测定——离子交换分离与螯合滴定。
陈永兆.....233
- (三十五) 5-Br-PADAT和3,5-Br₂-PADAT作为铜的络合滴定指示剂的研究。
陈永兆、陈焕光、伍先声、李庆嘉, 分析化学, 1983, 11(9), 655.....234
- (三十六) 5-Br-PADAP作为铋的指示剂的研究。
陈永兆、陈焕光、程玉奇、黄洛华, 中山大学学报, 1984, (1), 122.....240
- (三十七) BTAMB和TAMB作为络合滴定指示剂的研究。
陈焕光、陈永兆、杨华英、欧阳朝崐, 冶金分析, 1989, 9(6), 6244
- (三十八) 5-Cl-PADAB作为铜的络合滴定指示剂的研究。
陈焕光、陈永兆、朱 刚、周自强, 分析实验室, 1990, 9(6), 36.....248
- (三十九) 光度络合滴定 I. 微量铁(III)的滴定。
陈永兆、陈焕光, 高等学校化学学报, 1982, 3(3), 319.....252
- (四十) 光度络合滴定 II. 微量铝的滴定(以丙二酸隐蔽铝)。
陈永兆、张振华、陈焕光, 高等学校化学学报, 1984, 5(3), 315260
- (四十一) 光度络合滴定 III. 微量钛(IV)的滴定(以二苯羟乙酸为隐蔽剂)。
陈永兆、邱若兰、陈焕光, 高等学校化学学报, 1985, 6(4), 306266
- (四十二) Spectrophotometric-Complexometric Titration III. The
Titration of micro-quantities of Titanium (Using
Benzilic Acid as Masking Agent).
Chen Yong-Zhao et al., Chem. J. Chinese Univ.
(English Edition), 1985, 1(1), 47.....271
- (四十三) 库仑络合滴定 I. 微量铈的库仑络合滴定。
莫金垣, 化学学报, 1980, 38(3), 293277
- (四十四) 库仑络合滴定 II. 微量锆的库仑络合滴定。
莫金垣、林植青, 化学学报, 1980, 38(4), 387.....281
- (四十五) 库仑络合滴定 III. 微量钛(IV)的库仑络合滴定。
莫金垣、吴梅英, 中山大学学报, 1980, (3), 83.....286
- (四十六) 库仑络合滴定 IV. 微量钍及铈、钍连续库仑络合滴定。
莫金垣、林植青、吴梅英、何永斌、汤风庆,
中山大学学报, 1980, (3), 84.....287
- (四十七) 微量铝(III)和铁(III)的连续库仑络合滴定。
莫金垣、区兆文、庄贤盛, 1984年全国电分析

化学会议论文摘要集, 第111页	289
(四十八) 用铜离子选择电极络合滴定微量铝。 林文如、莫金垣、沈玲玲, 中山大学学报, 1982, (4), 125.....	290
(四十九) 用乙二胺四正丙酸(EDTP)络合滴定铜的研究 I. 以5-Br-PADAT为指示剂。 陈焕光、陈永兆、王琼雯、涂健、吴咏勤, 冶金 分析与测试, 冶金分析分册, 1985, (1), 11	297
(五十) 光度络合滴定——不加指示剂用EDTP滴定铜。 陈焕光、陈永兆、周少宏、杨国生, 分析测试通报, 1985, 4(1), 39.....	301
(五十一) 用乙二胺四正丙酸(EDTP)络合滴定铜的研究 III. 铜的电位 滴定(以铜离子选择电极为指示电极) 陈焕光、陈永兆、莫金垣、张润建、胡麟、金钢, 冶金分析, 1986, 6(2), 22.....	306
(五十二) 用EDTP作螯合剂的铜的库仑络合滴定。 莫金垣、陈焕光、莫彬、侯琪、陈永兆等, 1984年全国电分析化学会议论 文摘要集, 第111页	310
(五十三) 以5-Cl-PADAB为指示剂用EDTP光度滴定铜。 陈焕光、林如城、李明尧、王萍、陈永兆, 分析试验室, 1991, 10(2), 28	311
(五十四) 以5-Cl-PADAB为指示剂用EDTP目视滴定铜。 林如城、陈焕光、杨杨, 冶金分析, 1991, 11(5), 4.....	314
(五十五) 高精度微机控制的自动滴定系统。 彭速标、莫金垣、陈焕光、陈永兆, 中国仪器仪表学会分析仪器学会电化 学仪器专业委员会第四届学术交流会论文集, 上海, 1988, 第222页	317
(五十六) 无需标准溶液的滴定分析的研究 I. 不加指示剂的光度络合滴定。 莫金垣、邹小勇、陈焕光、林如城、陈永兆, 分析化学(已录用, 待发表)	338

表 1 络合滴定的一些常用络合剂⁽¹⁾

络 合 剂	简 称	结 构	式	络合常数的对数(log)				
				H ₁	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅
氨基乙酸 nitrotriactic acid	NTA	$\text{HOOCCH}_2\text{C}-\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$		9.73	2.49	1.9		
乙二胺四乙酸 ethylenediaminetetra-acetic acid	EDTA	$\text{HOOCCH}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \\ \text{HOOCCH}_2\text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$		10.26	6.16	2.76	2.0	
环己烷二胺四乙酸 cyclohexanediamine-tetracetic acid	CyDTA	$\begin{array}{c} \text{Cl}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{N} \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{N} \\ \text{CH}_2 \\ \text{Cl}_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$		11.70	6.12	3.52	2.40	
四乙基二胺三乙酸 N-hydroxyethylethylenetriacetic acid	HEETA	$\text{HOOCCH}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \\ \text{HOOCCH}_2\text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$		9.73	5.33	2.64		
二乙基二胺四乙酸 ethyletherdiamine-tetraacetic acid	EEDTA	$\text{HOOCCH}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \\ \text{HOOCCH}_2\text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$		9.49	8.82	2.67	1.90	
乙二醇二胺四乙酸 ethylene glycol-bis-(β-aminoethylether)-N,N'-tetracetic acid	EGTA	$\text{HOOCCH}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \\ \text{HOOCCH}_2\text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$		9.43	8.85	2.68	2.0	
二乙基三胺五乙酸 diethyltriamine-penta-acetic acid	DTPA	$\text{HOOCCH}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \\ \text{HOOCCH}_2\text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$		9.43	8.60	4.27	2.41	2.08
三乙基四胺 triethyltetraamines	Trien	$\text{CH}_3-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ $\text{CH}_3-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$		9.92	9.20	6.67	3.32	
四乙基五胺 tetraethylenepentamine	Tetren	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$		10.0	9.2	8.2	4.1	2.6

表2 一些常用金属配合物的稳定常数^[1](对数值)

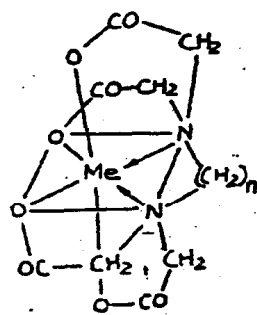
配合剂	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	Str ⁺⁺	Ba ⁺⁺	La ⁺⁺	R. E ⁺⁺	Mn ⁺⁺	Fe ⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺	Co ⁺⁺	Ni ⁺⁺	Cu ⁺⁺	Zn ⁺⁺	Cd ⁺⁺	Hg ⁺⁺	Al ⁺⁺⁺	Pb ⁺⁺
NTA	5.4	6.4	5.0	4.8	10.4	10.4—12.2	7.4	8.8	15.8	10.4	11.5	12.6	10.5	9.8	—	—	11.1
EDTA	8.7	10.7	8.7	7.9	15.5	15.8—19.8	13.8	14.4	25.1	16.3	18.6	18.8	16.5	16.5	22.1	16.1	17.9
CyDTA	10.3	12.3	10.0	8.0	—	16.8—21.5	16.8	—	—	18.9	19.4	21.3	18.6	19.2	24.4	17.6	19.7
HEDTA	7.0	8.0	6.8	6.2	13.2	14.1—15.8	10.7	11.6	—	14.4	17.0	17.4	14.5	13.0	20.1	—	15.5
FEDTA	8.3	10.0	8.6	8.2	—	—	13.2	—	—	14.7	14.7	17.8	15.3	16.3	23.1	—	14.4
EGTA	5.4	10.9	8.5	8.4	—	—	12.3	—	—	12.3	13.6	17.8	13.0	16.7	23.8	—	14.6
DTPA	9.0	10.7	9.7	8.6	—	19.1	15.5	16.7	27.5	19.0	20.2	21.0	18.8	19.0	27.0	—	15.6
Trien	无	无	无	无	无	—	4.9	7.8	—	11.0	14.0	20.1	11.9	10.8	25.0	无	10.4
Teuren	无	无	无	无	无	—	7.0	—	—	15.1	17.8	22.9	15.4	14.0	27.7	无	10—11

溶液中它们能形成稳定的配合物;可是与碱土金属、稀土元素、铝、铍、铅、铀等或不结合,或则或沉淀。因此多胺类配合剂与金属离子配合是有局限的(见表2)。对于某些元素如碱土金属、镁、铍、铀、钍、铀、钍、铁(III)、铀、钍等则与氧氮合比与氮氮合更强。至于铍、铀(III)、铁(II)和铂系元素则与氮和氧的配合能力约相等。假如一个配合剂分子在适当位置上,既具有碱性氮也有胺基或羧基的氧作为配位原子,则其配合能力必大,而所形成的配合物必然有很高的稳定性。8-羟基喹啉比喹啉优越,能与许多金属离子配合就是这个原因。EDTA所以能和周期表中大多数元素配合也是这个原因。从它的结构知一个分子有二个氮原子与四个羧基的配位体,综合了氮和氧的络合能力,并以1:1比使与金属离子迅速配合而具有高度稳定性,成为络合滴定中的主要滴定剂。

近年来关于EDTA的类似配合剂以及其他配合剂曾合成,一些物理化学特性也确定。有些具有EDTA所未有的优点,经用于络合滴定中。下面将汇总介绍。一些常用的配合剂以及配合物的稳定常数列于表1及表2,以供参考。

配合剂及其性能

EDTA与金属离子结合形成五个五原子环,其结构为



Me = Ca⁺⁺

n = 2, 五原子环, log K = 10.5

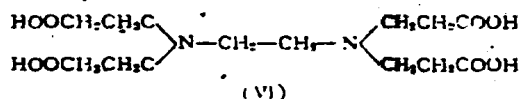
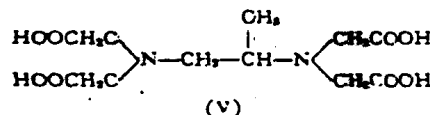
n = 3, 六原子环, log K = 7.1

n = 4, 七原子环, log K = 5.0

n = 5, 八原子环, log K = 4.6

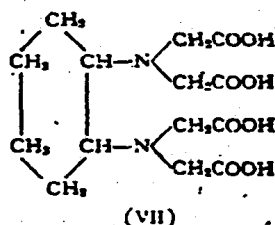
n = 2, 即为EDTA与钙离子所形成的配合物,由于有相当多的五原子环,且其中有一个是稠环,使配合物有相当大的稳定性。如以乙基改为丙基(即n = 3),则稠环成为一个六原子环,使配合物的稳定性降低。因此n愈大(即稠环的原子数目愈多),配合物的稳定性愈差,直至n = 5至8时,其log K值将近恒定^[5]。

如以异丙基代替乙基,则成为异丙基二胺四乙酸(V)^[6],性质与EDTA相似,因稠环仍是五原子环。



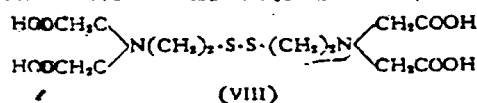
如以丙基代替乙基,则成为乙二胺四丙酸(VI),与金属离子所形成的配合物,其稳定性将会大大降低,因生成四个六原子环;如与镁离子配合,其log K值只有1.8^[7]。

变换EDTA分子中乙二胺的甲基,可得不同性质的配合剂。最早提出用于络合滴定的有以环己烷代替乙基而生成环己二胺四乙酸(VII),简称C₆DTA。它与铁(III)、铀、钍(II)、铀、钍(III)、铀、钍等金属离子配合比EDTA还稳定(见表2),并且用于滴定这些元素。

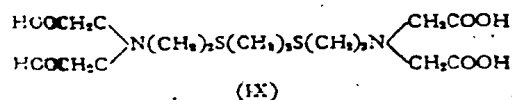


施瓦岑巴格^[5]提出可合成下一类型的配合剂
(HOCCH₂C)₂N—(CH₂)_n—N(CH₂COOH)₂

分子中两个N原子中间的一个或二个甲基可为O,S或NMe基团代替。例如以 $[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{S}]_2 \cdot 2\text{HCl}$ 与一氯乙酸在碱性介质中可合成下列螯合剂

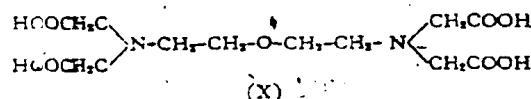


以 $[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{SCH}_2]_2 \cdot 2\text{HCl}$ 与氰化钠及甲醛缩合并水解

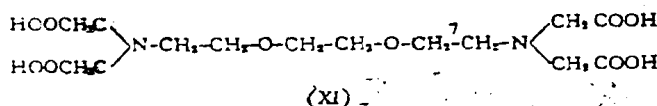


这类型的螯合剂与一些离子如汞、镉、铜等能形成较稳定的螯合物。对汞离子,以分子中有NMe基团取代甲基为最稳定,O为最弱;对镉离子则以O为最强而S最差;对铜离子则又不同,以有N的为最好而有S的最弱。

以乙二胺基团引入乙二胺中间形成“链络合剂”^[8],如二乙二胺二羧四乙酸(X)(EEDTA)^[9]

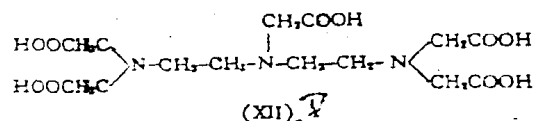


以及乙二醇二乙二胺二羧四乙酸(XI),EGTA



它们的性能一般比EDTA未有多大好处,但EGTA有一特性,与镉络合特别弱(log K只有5.4),因此可以有镉存在下滴定钙。这是EDTA所不能及的。此外,EGTA与铜螯合也比较紧,也适宜于铜的滴定。

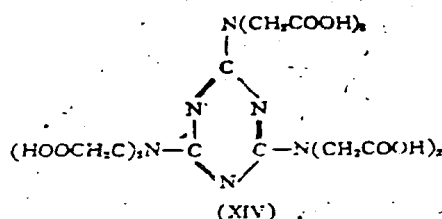
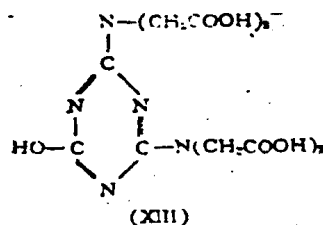
三乙二胺三羧五乙酸(XII)(DTPA),是有三个碱性氮与五个羧基作为配位原子,所形成的螯合物比EDTA的较为稳定,特别适宜于镉、铜、银等的滴定。



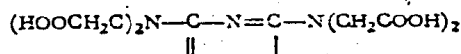
拉斯托夫斯基(Ластовский)等^[10]以施瓦岑巴赫的见解为基础,从三氮苯出发合成了两种新的螯合剂:

(1) 2-三氮-4,6-二胺-1,3,5-三氮苯-N,N,N',N'-四乙酸(XIII)

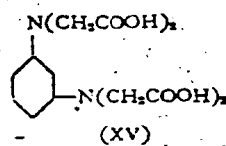
(2) 2,4,6-三胺-1,3,5-三氮苯-N,N,N',N'-四乙酸(XIV)



(XIII)与(XIV)均有与阳离子螯合基团



以极谱法研究螯合物的半波电势的移动情况,以及测定一些螯合物的不稳定常数,并与间-苯-N,N,N',N'-四乙酸(XV)比较,证明三氮苯环的氮原子参与螯

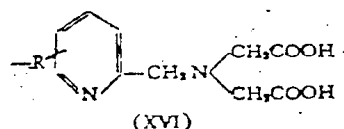


合,影响螯合物的稳定性。具有六个羧基的螯合剂(XIV),形成较稳定的螯合物。表3具体说明这些问题。

表3 在pH2.5时所测得的不稳定常数

阳离子	螯合物的 pK		
	(XIII)	(XIV)	(XV)
钙(II)	4.75	5.08	3.63
铜(II)	3.78	4.07	3.36
锌	6.7	7.1	3.4
镉(III)	5.08	5.56	3.45
钴(IV)	3.89	4.22	—

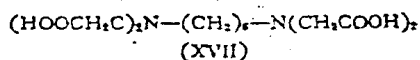
普里斯特(Priest)^[11]以吡啶为基础合成与上类相似的螯合剂——2-胺甲基吡啶-N,N-二乙酸的衍生物(简称PADA)(XVI)



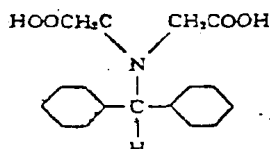
R可为—H, —SO₃⁻, —COO⁻, —CH₃或—CH₂N(CH₂COOH)₂。如R为—CH₂N(CH₂COOH)₂基团,则

在 EDTA 分子中间插入一个吡啶环, 与 (XIII) 及 (XIV) 螯合剂有同样的螯合基团。6-甲基 PADA 的性质与 EDTA 有很大差异。在 pH 5.5 (乙酸缓冲剂下) 不与碱土金属及稀土元素形成稳定螯合物, 因此可以提高滴定的选择性。在氨-铵盐缓冲液中 (pH 9.5) 能直接滴定铜、钴、镍、锌与铅、钙、镉、银均不干扰。在 pH 1.5 可滴定铈以及在硝酸介质中滴定汞。PADA 的其他衍生物以及它们的物理化学性质正在研究中。

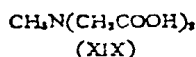
具有氨基羧酸型的其他螯合剂也有合成与研究: 六甲基二胺四乙酸 (XVII) 与二苯甲基胺二乙酸 (XVIII)^[12]; 甲胺二乙酸 (XIX); 苯甲基胺二乙酸 (XX) 与 $\alpha, \alpha', \alpha''$ -三胺二苯甲基二苯基甲烷-六乙酸 (XXI)^[12];



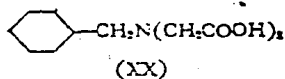
(XVII)



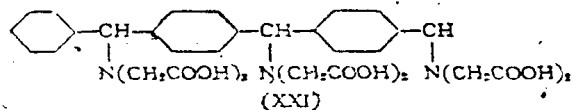
(XVIII)



(XIX)



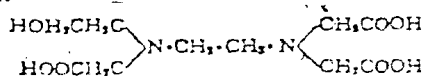
(XX)



(XXI)

通过络合研究, 这些螯合剂能与一些金属离子螯合, 能用于络合滴定中, 尚未见诸报导, 但已确定六甲基二胺四乙酸与二苯甲基胺二乙酸均不适宜于在酸性溶液中滴定铈^[14]。加重效应 (即分子量增加) 对螯合物的稳定性产生影响^[15]。比较 (XIX), (XX) 及 (XVIII) 三个螯合剂, 以二苯甲基胺二乙酸 (XVIII) 与金属所形成的螯合物最为稳定, 而甲胺二乙酸的为最弱。

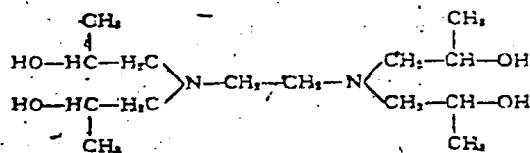
以上是改变 EDTA 分子中两个氮原子中间的基团而成的螯合剂, 另一类型是用羧基、羧基或磷酸基代替 EDTA 分子中的一个或几个羧基基团合成与初步研究。例如, 以一个羧基代替一个羧基的羧基乙二胺三乙酸 (XXII), HEDTA, 所成的螯合物大都不如 EDTA 的那样稳定, 但与铁 (III) 螯合特别强, 适宜于它的滴定。



(XXII)

另一个以 2-羧丙基代替乙基的螯合剂,

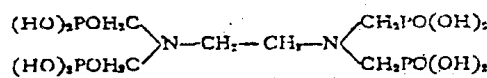
N,N',N'',N'''-四(2-羧丙基)乙二胺 (XXIII)^[15, 16], 简称 THPED



(XXIII)

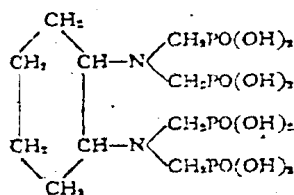
根据凯沃思 (Keyworth)^[15] 的报告, 虽然它与 铈 (II) ($K = 2.6 \times 10^9$)、镉 ($K = 4.2 \times 10^7$)、汞 (II) ($K = 1.2 \times 10^8$) 等络合不算很强, 但在二十个所研究过的金属离子中只有铈等八个离子能络合, 预计滴定的选择性相当高。此外它与铜、镍螯合呈蓝色, 与钴呈紫色, 而与锌、镉、铅、银等不呈色, 可作为前三者的显色剂。

以磷酸基代替羧基的螯合剂业已合成: (1) 乙二胺四甲磷酸 (XXIV)^[17], 其二钠盐溶于水, 能溶解新沉淀的氢氧化铁, 估计与铁 (III) 螯合相当稳定。与铜也成络合物, 但稳定性不如铁。



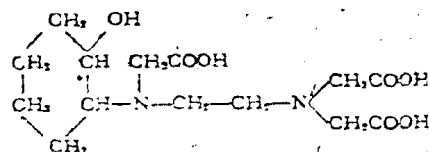
(XXIV)

(2) 环己烷二胺四甲磷酸 (XXV)^[18] 与大多数金属螯合不够稳定, 不能用于络合滴定, 但与铁 (III) 螯合极稳定 ($K \approx 2 \times 10^{23}$), 可在 pH 1.5 用茜素水杨酸作指示剂而滴定, 据说终点不够明显。



(XXV)

1960 年施瓦岑巴格^[19] 以羧环己烷基代替乙二胺四乙酸分子中一个乙基基团合成一新螯合剂, N-(2-羧环己基)-乙二胺-N', N'-三乙酸 (XXVI), 简称 OETA, 与 HEDTA 有相似的结构



(XXVI)

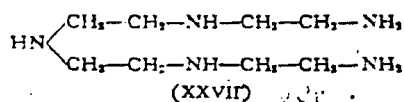
它是三元酸, 第一、二、三级的酸度常数的对数值分别为 10.38, 5.69 及 2.49。七个金属螯合物的稳定常数经已测定并与 EDTA 及 HEDTA 的并列比较 (见表 4),

由于亚环己烷基的引入影响螯合物的稳定性, 并比 HEDTA 的为高。

表 4

螯合剂	log K							
	H ⁺	Ca ⁺⁺	Sr ⁺⁺	Fe ⁺⁺	Cu ⁺⁺	Zn ⁺⁺	Hg ⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺
EDTA	10.23	10.70	8.63	14.30	18.80	16.42	21.36	25.10
OBTA	10.36	9.33	7.24	13.27	18.08	15.02	20.14	21.46
HEDTA	9.73	8.00	—	12.20	17.40	14.5	—	19.6

以上谈到的均是综合 N 型与 O 型结合能力的螯合剂, 因此螯合能力特别强, 故除电场较弱的碱金属与铍等强络外, 能与周期表中大多数元素螯合, 这无疑是它们的最大优点; 另一方面也是它们的缺点, 因为滴定的选择性不够高 (当然可以控制溶液的酸度以提高选择性)。上面提到全 N 型的多胺类, 如三乙烯四胺 (II) 以及四乙烯五胺 (XXVII), Terep 的结合能力是有限度的。



它们基本不与银、铜、钙、镁、铁(III)、铝、镍以及稀土元素等络合 (见表 2), 因此可以有上述元素存在下滴定重金属离子, 大大提高选择性。此外它们与铜(II)络合特别稳定, 可以有镍、锌与镉存在下滴定铜。由于上述多胺类的螯合剂不易纯化, 常含有合成母体的低胺盐, 后者也与金属络合但不强, 因而使终点拖长与不明显, 故虽早已提出其性能, 但久未使用于络合滴定法。近年已找到纯化上述两种螯合剂的简便方法, 开始用于铜、锌等的滴定。

十多年来, EDTA 仍然在络合滴定中占主要地位, 但新的螯合剂不断提出, 这和施瓦岑巴赫及其合作者的贡献分不开的。他们提供合成新螯合剂的线索, 合成许多螯合剂并特别着重研究它们的物理化学性质, 使应用于络合滴定中有理论依据。目前新的螯合剂应用于滴定的研究工作还不够多, 因此合成新的螯合剂以及就现有的螯合剂进行深入探讨是有广阔前景的。此外有特殊效能的螯合剂 (如 EGTA 特别适宜于有镁时滴定钙), 不仅能用于络合滴定, 亦有助于分离作用 (如离子交换分离等), 以及防止干扰离子使沉淀反应或比色反应有更高的特效性。

借螯合物的 (绝对) 稳定常数可判断某一金属离子与哪一种螯合剂螯合较为稳定, 例如铜离子与三乙烯四胺螯合比与 EDTA 螯合为紧 (见表 2)。这只是在高 pH 值时才是正确的, 假如酸度较高时, 则情况完全

相反, 因此时螯合物的离解度受酸度影响而变异, 由于所谓“pH 效应”影响所致。此外, 其他络合剂存在时也会影响螯合物的稳定性。因此滴定时, (绝对) 稳定常数需要参考, 但表观稳定常数将有更大意义。下面将进一步说明表观稳定常数问题。

表观稳定常数的实践意义 [2, 4, 22-24]

络合滴定的螯合剂大都以 1:1 比值与金属离子络合形成稳定螯合物, 其稳定性以其 (绝对) 稳定常数表示出来

$$K = \frac{[MY]}{[M][Y]} \quad (1)$$

[MY] 为金属螯合物的浓度, [M] 与 [Y] 分别为平衡时未螯合的金属离子与螯合剂阴离子的浓度 (为简便计均略去电荷)。

当溶液有一定量的金属离子时, Y 会与质子结合而成 HY, H₂Y, H₃Y 等。此时螯合剂阴离子的总浓度 [Y]' 应等于各种型式的阴离子的总和

$$[Y]' = [Y] + [HY] + [H_2Y] + \dots + [H_nY] \quad (2)$$

例如 EDTA (H₄Y) 只有在 pH > 12 时阴离子才全以 Y⁴⁻ 存在。

螯合剂大都是多元酸, 第一、二个金属离子离解较强, 是一个二元强酸。其各级酸常数 (亦即质子络合物的稳定常数) 可如下表示

$$\frac{[HY]}{[H^+][Y]} = K_1, \quad \frac{[H_2Y]}{[H^+][HY]} = K_2, \quad \frac{[H_3Y]}{[H^+][H_2Y]} = K_3 \dots \text{等} \quad (3)$$

以 (3) 式的适当值代入 (2) 式, 得

$$[Y]' = [Y] + [Y][H^+]K_1 + [Y][H^+]^2K_1K_2 + \dots + [Y][H^+]^nK_n \quad (4)$$

以

$$\alpha = 1 + [H^+]K_1 + [H^+]^2K_1K_2 + \dots + [H^+]^nK_n \quad (5)$$

则

$$[Y]' = \alpha[Y] \quad (6)$$

将 (6) 式代入 (1) 式

$$K = \frac{[MY]\alpha}{[M][Y]} \quad (7)$$

或

$$\frac{K}{\alpha} = K' = \frac{[MY]}{[M][Y]'} \quad (8)$$

取对数

$$\log K' = \log K - \log \alpha \quad (9)$$

K' 称为表观稳定常数, 是取决于 pH 值, 亦即表示在某一 pH 下金属离子与螯合剂络合的稳定程度。

如果螯合剂的各级酸常数已知, 在一定的金属

子浓度下, α 值可以从(5)式计算出来。例如 EDTA 在 pH > 11, 其阴离子以 Y^{4-} 存在; 在 pH 7—10, 主要以 HY^{3-} (尚有 Y^{4-}) 存在; 在 pH 4—6 时主要以 H_2Y^{2-} 存在; 而在 pH 2—4, 主要以 H_3Y^{-} 存在。它的各级酸度常数早已测得, 因此从 pH 1—12 范围内, 它的 α 值是可算出。根据这个原则, 其他整合剂的 α 值也不难算出。如以 $\log \alpha$ 值与 pH 对画, 得图 2 与图 3:

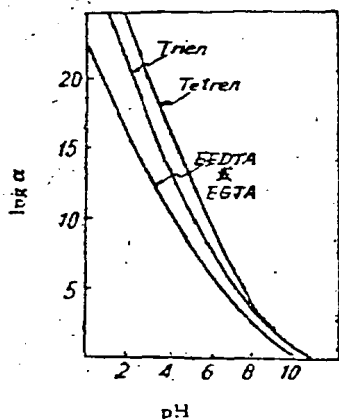


图 2 依赖于 pH 的 Trien, Tetren, EDTA 与 EGTA 的 $\log \alpha$ 值

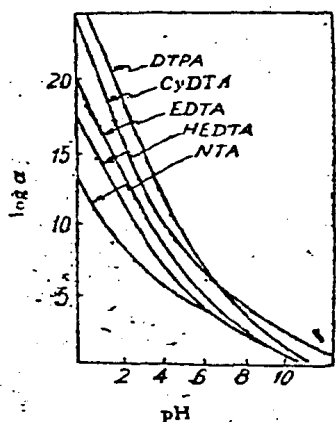


图 3 依赖于 pH 的 NTA, HEDTA, CyDTA, DTPA 与 EDTA 的 $\log \alpha$ 值

上面已经提到, 从稳定常数比较同一类型的整合物的稳定性, 只有在较高 pH 值时才有效。由于各个整合剂的阴离子对质子的亲和力不同 (见表 1 酸度常数的对数栏), 在较低 pH 值时就须要比较它们的表观稳定常数。例如, 根据稳定常数值, 钙离子与 $CyDTA$ 结合 ($\log K = 21.3$) 比与 $EDTA$ 结合稳定 ($\log K = 18.8$)。但在 pH 3 时, $CyDTA$ 的 $\log \alpha$ 为 15.0, 而 $EDTA$ 的 $\log \alpha$ 仅为 10.6 (见图 2 及 3)。从(9)式

$$\log K'_{Ca-CyDTA} = 21.3 - 15.0 = 6.3$$

$$\log K'_{Ca-EDTA} = 18.8 - 10.6 = 8.2$$

因此在低 pH 时 $EDTA$ 与钙络合比与 $CyDTA$ 还稳定。这说明作为滴定剂, 在中性或碱性溶液时是 $CyDTA$ 胜, 而在酸性溶液时则 $CyDTA$ 不及 $EDTA$ 了。Trien 及 Tetren 与钙离子络合也有较高的稳定常数, 但在低 pH 时, 也如 $CyDTA$ 一样不如 $EDTA$ 。

为了使滴定误差达到最低限度, 事实说明整合物的表观稳定常数应不少于 8, (9)式应为

$$\log K - \log \alpha \geq 8$$

以 $EDTA$ 滴定钙、锌与铜为例。在 pH 3 时, $EDTA$ 的 $\log \alpha$ 为 10.6, 而 $\log K_{Tb-EDTA}$, $\log K_{Zn-EDTA}$ 及 $\log K_{Cu-EDTA}$ 分别为 23.2, 16.5 与 10.7。此时 $\log K'_{Tb-EDTA} = 13.2$, $\log K'_{Zn-EDTA} = 5.9$, 而 $\log K'_{Cu-EDTA}$ 几等于零。因此在 pH 3 时铜的滴定基本不受锌和钙的影响。这就是“pH 效应”, 使滴定的选择性提高。

审视表 2、图 2 与图 3, 有些整合剂虽然与金属离子络合比 $EDTA$ 更稳定, 但它们的 $\log \alpha$ 值一般比 $EDTA$ 的为小。因此在酸性溶液时 $EDTA$ 仍不失为良好滴定剂, 所以在络合滴定中还是占主要地位是有其原因的。

溶液的氢离子影响整合物的稳定性正如上述, 整合剂以外的络合剂也会产生影响的。络合滴定所用的缓冲剂也有络合性能, 常常改变(1)式中的金属离子浓度, 因此(1)式变为

$$K^* = \frac{[MY]}{[M]^*[Y]} \quad (10)$$

以 Z 代表络合剂的阴离子, 一般 M 与 Z 所成络合物其组成比很少是 1:1 (如铜、锌、镍等络合物), 故

$$[M]^* = [M] + [MZ] + [MZ_2] + \cdots + [MZ_m] \quad (11)$$

MZ_m 络合物的各级稳定常数为

$$K_1 = \frac{[MZ]}{[M][Z]} \quad (12)$$

$$K_2 = \frac{[MZ_2]}{[MZ][Z]} \quad (13)$$

$$K_m = \frac{[MZ_m]}{[MZ_{m-1}][Z]} \quad (14)$$

如处理 $[Y]^*$ 一样,

$$[M]^* = [M] + [M][Z]K_1 + [M][Z]^2K_1K_2 + \cdots + [M][Z]^mK_1K_2\cdots K_m \quad (15)$$

以

$$\beta = 1 + [Z]K_1 + [Z]^2K_1K_2 + \cdots + [Z]^mK_1K_2\cdots K_m \quad (16)$$

$$[M]^* = [M]\beta \quad (17)$$

代入(10)式,

$$K^* = \frac{[MY]}{[M][Y]\beta} = \frac{K}{\beta} \quad (18)$$