

中华人民共和国国家标准

GB/T 601—2016
代替 GB/T 601—2002

化学试剂 标准滴定溶液的制备

Chemical reagent—
Preparations of reference titration solutions

2016-10-13 发布

2017-05-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

目 次

前言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 一般规定	1
4 标准滴定溶液的配制与标定	2
4.1 氢氧化钠标准滴定溶液	2
4.2 盐酸标准滴定溶液	3
4.3 硫酸标准滴定溶液	4
4.4 碳酸钠标准滴定溶液	5
4.5 重铬酸钾标准滴定溶液 [$c(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.1 \text{ mol/L}$]	6
4.6 硫代硫酸钠标准滴定溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1 \text{ mol/L}$]	6
4.7 溴标准滴定溶液 [$c(1/2 \text{ Br}_2)=0.1 \text{ mol/L}$]	7
4.8 溴酸钾标准滴定溶液 [$c(1/6 \text{ KBrO}_3)=0.1 \text{ mol/L}$]	7
4.9 碘标准滴定溶液 [$c(1/2 \text{ I}_2)=0.1 \text{ mol/L}$]	8
4.10 碘酸钾标准滴定溶液	9
4.11 草酸(或草酸钠)标准滴定溶液 [$c(1/2 \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4)=0.1 \text{ mol/L}$ 或 $c(1/2 \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)=0.1 \text{ mol/L}$]	10
4.12 高锰酸钾标准滴定溶液 [$c(1/5 \text{ KMnO}_4)=0.1 \text{ mol/L}$]	11
4.13 硫酸铁(Ⅱ)铵标准滴定溶液 [$c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]=0.1 \text{ mol/L}$]	11
4.14 硫酸铈(或硫酸铈铵)标准滴定溶液 [$c[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2]=0.1 \text{ mol/L}$ 或 $c[2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ce}(\text{SO}_4)_2]=0.1 \text{ mol/L}$]	12
4.15 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液	12
4.16 氯化锌标准滴定溶液	14
4.17 氯化镁(或硫酸镁)标准滴定溶液 [$c(\text{MgCl}_2)=0.1 \text{ mol/L}$ 或 $c(\text{MgSO}_4)=0.1 \text{ mol/L}$]	15
4.18 硝酸铅标准滴定溶液 [$c[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]=0.05 \text{ mol/L}$]	16
4.19 氯化钠标准滴定溶液 [$c(\text{NaCl})=0.1 \text{ mol/L}$]	16
4.20 硫氰酸钠(或硫氰酸钾、硫氰酸铵)标准滴定溶液 [$c(\text{NaSCN})=0.1 \text{ mol/L}$, $c(\text{KSCN})=0.1 \text{ mol/L}$, $c(\text{NH}_4\text{SCN})=0.1 \text{ mol/L}$]	17
4.21 硝酸银标准滴定溶液 [$c(\text{AgNO}_3)=0.1 \text{ mol/L}$]	18
4.22 硝酸汞标准滴定溶液	18
4.23 亚硝酸钠标准滴定溶液	19
4.24 高氯酸标准滴定溶液 [$c(\text{HClO}_4)=0.1 \text{ mol/L}$]	21
4.25 氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液 [$c(\text{KOH})=0.1 \text{ mol/L}$]	22
4.26 盐酸-乙醇标准滴定溶液 [$c(\text{HCl})=0.5 \text{ mol/L}$]	22
4.27 硫酸铁(Ⅲ)铵标准滴定溶液 [$c[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]=0.1 \text{ mol/L}$]	23
附录 A (规范性附录) 不同温度下标准滴定溶液体积的补正值	24
附录 B (规范性附录) 滴定管容量测定方法	26

附录 C (资料性附录)	部分标准滴定溶液的比较法	27
附录 D (资料性附录)	标准滴定溶液浓度的扩展不确定度评定	32
附录 E (资料性附录)	含汞废液的处理方法	38
附录 F (资料性附录)	玻璃量器容量的扩展不确定度评定	39

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 601—2002《化学试剂 标准滴定溶液的制备》，与 GB/T 601—2002 相比主要技术变化如下：

- 修改了一般规定中 3.2、3.6、3.8、3.9、3.10 中相关内容(见 3.2、3.6、3.8、3.9、3.10；2002 年版的 3.2、3.6、3.8、3.9、3.10)；
- 碳酸钠标准滴定溶液方法一增加“同时做空白试验”，增加了方法二(用工作基准试剂直接配制)(见 4.4.1.2、4.4.2；2002 年版的 4.4.2)；
- 修改了碘标准滴定溶液制备方法 & 标定方法二(见 4.9.1、4.9.2.2；2002 年版的 4.9.1、4.9.2.2)；
- 修改了硫代硫酸钠标准滴定溶液制备方法(见 4.6.1；2002 年版的 4.6.1)；
- 草酸并列增加了草酸钠标准滴定溶液，并增加了方法二(用工作基准试剂直接配制草酸钠标准滴定溶液)(见 4.11.1.1、4.11.2；2002 年版的 4.11)；
- 硫酸铁(Ⅱ)铵标准滴定溶液增加了方法一，方法二增加了“同时做空白试验”(见 4.13.3.1、4.13.3.2；2002 年版的 4.13)；
- 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液增加了方法二(用工作基准试剂直接配制)，修改了的工作基准试剂氧化锌的摩尔质量的有效位数(见 4.15.1.2.1、4.15.1.2.2、4.15.2；2002 年版的 4.15.2.1、4.15.2.2)；
- 氯化锌标准滴定溶液增加 0.05 mol/L、0.02 mol/L 两个浓度，并增加了三个浓度的方法二(用工作基准试剂直接配制)(见 4.16、4.16.2；2002 年版的 4.16)；
- 硝酸铅标准滴定溶液增加了“同时做空白试验”(见 4.18.2；2002 年版的 4.18.2)；
- 增加了硝酸汞标准滴定溶液(见 4.22)；
- 调整了亚硝酸钠标准滴定溶液标定时被滴定溶液的温度，增加了“同时做空白试验”；并增加了方法二(外用淀粉-碘化钾试纸判定终点)；规定 $c(\text{NaNO}_2) = 0.5 \text{ mol/L}$ 需临用前标定、将 $c(\text{NaNO}_2) = 0.1 \text{ mol/L}$ “临用前标定”改为“保存时间为 4 个月”(见 4.23.2.1、4.23.2.2、3.10 a)；2002 年版的 4.22.2)；
- 高氯酸标准滴定溶液增加了“同时做空白试验”；将“临用前标定”改为“保存时间为 2 个月”(见 4.24.2、3.10 a)；2002 年版的 4.23.2、4.23.3)；
- 修改了氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液配制方法，将“临用前标定”改为“保存时间为 2 个月”(见 4.25.1、3.10 a)；2002 年版的 4.24.1)；
- 增加了盐酸-乙醇标准滴定溶液(见 4.26)；
- 增加了硫酸铁(Ⅲ)铵标准滴定溶液(见 4.27)；
- 增加了“附录 B(规范性附录)滴定管容量测定方法”(见附录 B)。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会化学试剂分技术委员会(SAC/TC 63/SC 3)归口。

本标准起草单位：远东正大检验集团有限公司、西陇化工股份有限公司、北京化学试剂研究所、广东光华科技股份有限公司、泰州市产品质量监督检验所、国家化学试剂质量监督检验中心、上海化学试剂研究所。

本标准主要起草人：郝玉林、余辣娇、韩宝英、王玉华、张志斌、陈妍、黄银波、隋琦颖、稽云、邵丽君、

GB/T 601—2016

张淑芬、卢玉婷、蔡秋家、袁丽娜、张东飞、雷金山、王君杰。

本标准所代替标准的历次版本发布情况：

——GB/T 601—1965、GB/T 601—1977、GB/T 601—1988、GB/T 601—2002。

化学试剂

标准滴定溶液的制备

警告：本标准规定的一些试验过程可能导致危险情况，使用者有责任采取适当的安全和健康措施。

1 范围

本标准规定了化学试剂标准滴定溶液的配制和标定方法。

本标准适用于以滴定法测定化学试剂纯度及杂质含量的标准滴定溶液配制和标定。其他领域也可选用。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB/T 606 化学试剂 水分测定通用方法 卡尔·费休法

GB/T 6379.6—2009 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第6部分：准确度值的实际应用

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 9725—2007 化学试剂 电位滴定法通则

JJG 130 工作用玻璃液体温度计

JJG 196—2006 常用玻璃量器

JJG 1036 电子天平

3 一般规定

3.1 除另有规定外，本标准所用试剂的级别应在分析纯(含分析纯)以上，所用制剂及制品，应按GB/T 603的规定制备，实验用水应符合GB/T 6682中三级水的规格。

3.2 本标准制备标准滴定溶液的浓度，除高氯酸标准滴定溶液、盐酸-乙醇标准滴定溶液、亚硝酸钠标准滴定溶液 [$c(\text{NaNO}_2)=0.5\text{ mol/L}$]外，均指20℃时的浓度。在标准滴定溶液标定、直接制备和使用时若温度不为20℃时，应对标准滴定溶液体积进行补正(见附录A)。规定“临用前标定”的标准滴定溶液，若标定和使用时的温度差异不大时，可以不进行补正。标准滴定溶液标定、直接制备和使用时所使用分析天平、滴定管、单标线容量瓶、单标线吸管等按相关检定规程定期进行检定或校准，其中滴定管的容量测定方法按附录B进行。单标线容量瓶、单标线吸管应有容量校正因子。

3.3 在标定和使用标准滴定溶液时，滴定速度一般应保持在6 mL/min~8 mL/min。

3.4 称量工作基准试剂的质量小于或等于0.5 g时，按精确至0.01 mg称量；大于0.5 g时，按精确至0.1 mg称量。

3.5 制备标准滴定溶液的浓度应在规定浓度的±5%范围以内。

3.6 除另有规定外，标定标准滴定溶液的浓度时，需两人进行实验，分别做四平行，每人四平行标定结果相对极差不得大于相对重复性临界极差 $[CR_{0.95}(4)_r=0.15\%]$ ，两人共八平行标定结果相对极差不得

大于相对重复性临界极差 $[CR_{0.95}(8)_r=0.18\%]$ 。在运算过程中保留 5 位有效数字,取两人八平行标定结果的平均值为标定结果,报出结果取 4 位有效数字。需要时,可采用比较法对部分标准滴定溶液的浓度进行验证(参见附录 C)。

- 3.7 本标准中标准滴定溶液浓度的相对扩展不确定度不大于 0.2%($k=2$),其评定方法参见附录 D。
- 3.8 本标准使用工作基准试剂标定标准滴定溶液的浓度。当对标准滴定溶液浓度的准确度有更高要求时,可使用标准物质(扩展不确定度应小于 0.05%)代替工作基准试剂进行标定或直接制备,并在计算标准滴定溶液浓度时,将其质量分数代入计算式中。
- 3.9 标准滴定溶液的浓度小于或等于 0.02 mol/L 时(除 0.02 mol/L 乙二胺四乙酸二钠、氯化锌标准滴定溶液外),应于临用前将浓度高的标准滴定溶液用煮沸并冷却的水稀释(不含非水溶剂的标准滴定溶液),必要时重新标定。当需用本标准规定浓度以外的标准滴定溶液时,可参考本标准中相应标准滴定溶液的制备方法进行配制和标定。
- 3.10 贮存:
- a) 除另有规定外,标准滴定溶液在 10℃~30℃下,密封保存时间一般不超过 6 个月;碘标准滴定溶液、亚硝酸钠标准滴定溶液 $[c(\text{NaNO}_2)=0.1\text{ mol/L}]$ 密封保存时间为 4 个月;高氯酸标准滴定溶液、氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液、硫酸铁(Ⅲ)铵标准滴定溶液密封保存时间为 2 个月。超过保存时间的标准滴定溶液进行复标定后可以继续使用。
 - b) 标准滴定溶液在 10℃~30℃下,开封使用过的标准滴定溶液保存时间一般不超过 2 个月(倾出溶液后立即盖紧);碘标准滴定溶液、氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液一般不超过 1 个月;亚硝酸钠标准滴定溶液 $[c(\text{NaNO}_2)=0.1\text{ mol/L}]$ 一般不超过 15 d;高氯酸标准滴定溶液开封后当天使用。
 - c) 当标准滴定溶液出现浑浊、沉淀、颜色变化等现象时,应重新制备。
- 3.11 贮存标准滴定溶液的容器,其材料不应与溶液起理化作用,壁厚最薄处不小于 0.5 mm。
- 3.12 本标准中所用溶液以“%”表示的除“乙醇(95%)”外其他均为质量分数。

4 标准滴定溶液的配制与标定

4.1 氢氧化钠标准滴定溶液

4.1.1 配制

称取 110 g 氢氧化钠,溶于 100 mL 无二氧化碳的水中,摇匀,注入聚乙烯容器中,密闭放置至溶液清亮。按表 1 的规定量,用塑料管量取上层清液,用无二氧化碳的水稀释至 1 000 mL,摇匀。

表 1

氢氧化钠标准滴定溶液的浓度 $c(\text{NaOH})/(\text{mol/L})$	氢氧化钠溶液的体积 V/mL
1	54
0.5	27
0.1	5.4

4.1.2 标定

按表 2 的规定量,称取于 105℃~110℃电烘箱中干燥至恒量的工作基准试剂邻苯二甲酸氢钾,加无二氧化碳的水溶解,加 2 滴酚酞指示液(10 g/L),用配制的氢氧化钠溶液滴定至溶液呈粉红色,并保

持 30 s。同时做空白试验。

表 2

氢氧化钠标准滴定溶液的浓度 $c(\text{NaOH})/(\text{mol/L})$	工作基准试剂邻苯二甲酸氢钾的质量 m/g	无二氧化碳水的体积 V/mL
1	7.5	80
0.5	3.6	80
0.1	0.75	50

氢氧化钠标准滴定溶液的浓度 $[c(\text{NaOH})]$,按式(1)计算:

$$c(\text{NaOH}) = \frac{m \times 1\,000}{(V_1 - V_2) \times M} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

m ——邻苯二甲酸氢钾质量,单位为克(g);

V_1 ——氢氧化钠溶液体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验消耗氢氧化钠溶液体积,单位为毫升(mL);

M ——邻苯二甲酸氢钾的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol) [$M(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4) = 204.22$]。

4.2 盐酸标准滴定溶液

4.2.1 配制

按表 3 的规定量,量取盐酸,注入 1 000 mL 水中,摇匀。

表 3

盐酸标准滴定溶液的浓度 $c(\text{HCl})/(\text{mol/L})$	盐酸的体积 V/mL
1	90
0.5	45
0.1	9

4.2.2 标定

按表 4 的规定量,称取于 270 °C ~ 300 °C 高温炉中灼烧至恒量的工作基准试剂无水碳酸钠,溶于 50 mL 水中,加 10 滴溴甲酚绿-甲基红指示液,用配制的盐酸溶液滴定至溶液由绿色变为暗红色,煮沸 2 min,加盖具钠石灰管的橡胶塞,冷却,继续滴定至溶液再呈暗红色。同时做空白试验。

表 4

盐酸标准滴定溶液的浓度 $c(\text{HCl})/(\text{mol/L})$	工作基准试剂无水碳酸钠的质量 m/g
1	1.9
0.5	0.95
0.1	0.2

盐酸标准滴定溶液的浓度 $[c(\text{HCl})]$,按式(2)计算:

$$c(\text{HCl}) = \frac{m \times 1\,000}{(V_1 - V_2) \times M} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

m ——无水碳酸钠质量,单位为克(g);

V_1 ——盐酸溶液体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验消耗盐酸溶液体积,单位为毫升(mL);

M ——无水碳酸钠的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)[$M(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3) = 52.994$]。

4.3 硫酸标准滴定溶液

4.3.1 配制

按表 5 的规定量,量取硫酸,缓缓注入 1 000 mL 水中,冷却,摇匀。

表 5

硫酸标准滴定溶液的浓度 $c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4)/(\text{mol/L})$	硫酸的体积 V/mL
1	30
0.5	15
0.1	3

4.3.2 标定

按表 6 的规定量,称取于 270 °C ~ 300 °C 高温炉中灼烧至恒量的工作基准试剂无水碳酸钠,溶于 50 mL 水中,加 10 滴溴甲酚绿-甲基红指示液,用配制的硫酸溶液滴定至溶液由绿色变为暗红色,煮沸 2 min,加盖具钠石灰管的橡胶塞,冷却,继续滴定至溶液再呈暗红色。同时做空白试验。

表 6

硫酸标准滴定溶液的浓度 $c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4)/(\text{mol/L})$	工作基准试剂无水碳酸钠的质量 m/g
1	1.9
0.5	0.95
0.1	0.2

硫酸标准滴定溶液的浓度 $[c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4)]$,按式(3)计算:

$$c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m \times 1\,000}{(V_1 - V_2) \times M} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

m ——无水碳酸钠质量,单位为克(g);

V_1 ——硫酸溶液体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验消耗硫酸溶液体积,单位为毫升(mL);

M ——无水碳酸钠的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)[$M(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3) = 52.994$]。

4.4 碳酸钠标准滴定溶液

4.4.1 方法一

4.4.1.1 配制

按表 7 的规定量,称取无水碳酸钠,溶于 1 000 mL 水中,摇匀。

表 7

碳酸钠标准滴定溶液的浓度 $c(1/2 \text{ Na}_2\text{CO}_3)/(\text{mol/L})$	无水碳酸钠的质量 m/g
1	53
0.1	5.3

4.4.1.2 标定

量取 35.00 mL~40.00 mL 配制的碳酸钠溶液,加表 8 规定量的水,加 10 滴溴甲酚绿-甲基红指示液,用表 8 规定的相应浓度的盐酸标准滴定溶液滴定至溶液由绿色变为暗红色,煮沸 2 min,加盖具钠石灰管的橡胶塞,冷却,继续滴定至溶液再呈暗红色。同时做空白试验。

表 8

碳酸钠标准滴定溶液的浓度 $c(1/2 \text{ Na}_2\text{CO}_3)/(\text{mol/L})$	水的加入量 V/mL	盐酸标准滴定溶液的浓度 $c(\text{HCl})/(\text{mol/L})$
1	50	1
0.1	20	0.1

碳酸钠标准滴定溶液的浓度 $[c(1/2 \text{ Na}_2\text{CO}_3)]$,按式(4)计算:

$$c(1/2 \text{ Na}_2\text{CO}_3) = \frac{(V_1 - V_2) \times c_1}{V} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

V_1 ——盐酸标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验消耗盐酸标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

c_1 ——盐酸标准滴定溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——碳酸钠溶液体积,单位为毫升(mL)。

4.4.2 方法二

按表 9 的规定量,称取于 270 °C~300 °C 高温炉中灼烧至恒量的工作基准试剂无水碳酸钠,溶于水,移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至刻度。

表 9

碳酸钠标准滴定溶液的浓度 $c(1/2 \text{ Na}_2\text{CO}_3)/(\text{mol/L})$	工作基准试剂无水碳酸钠的质量 m/g
1	53.00 ± 1.00
0.1	5.3 ± 0.20

碳酸钠标准滴定溶液的浓度 $[c(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)]$,按式(5)计算:

$$c(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m \times 1\,000}{V \times M} \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中:

m ——无水碳酸钠质量,单位为克(g);

V ——无水碳酸钠溶液体积,单位为毫升(mL);

M ——无水碳酸钠的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol) $[M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)=52.994]$ 。

4.5 重铬酸钾标准滴定溶液 $[c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.1\text{ mol/L}]$

4.5.1 方法一

4.5.1.1 配制

称取 5g 重铬酸钾,溶于 1 000 mL 水中,摇匀。

4.5.1.2 标定

量取 35.00 mL~40.00 mL 配制的重铬酸钾溶液,置于碘量瓶中,加 2 g 碘化钾及 20 mL 硫酸溶液(20%),摇匀,于暗处放置 10 min。加 150 mL 水(15℃~20℃),用硫代硫酸钠标准滴定溶液 $[c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1\text{ mol/L}]$ 滴定,近终点时加 2 mL 淀粉指示液(10 g/L),继续滴定至溶液由蓝色变为亮绿色。同时做空白试验。

重铬酸钾标准滴定溶液的浓度 $[c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)]$,按式(6)计算:

$$c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{(V_1 - V_2) \times c_1}{V} \quad \dots\dots\dots(6)$$

式中:

V_1 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

c_1 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——重铬酸钾溶液体积,单位为毫升(mL)。

4.5.2 方法二

称取 $4.90\text{ g} \pm 0.20\text{ g}$ 已于 120℃ $\pm 2^\circ\text{C}$ 的电烘箱中干燥至恒量的工作基准试剂重铬酸钾,溶于水,移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至刻度。

重铬酸钾标准滴定溶液的浓度 $[c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)]$,按式(7)计算:

$$c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{m \times 1\,000}{V \times M} \quad \dots\dots\dots(7)$$

式中:

m ——重铬酸钾质量,单位为克(g);

V ——重铬酸钾溶液体积,单位为毫升(mL);

M ——重铬酸钾的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol) $[M(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=49.031]$ 。

4.6 硫代硫酸钠标准滴定溶液 $[c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1\text{ mol/L}]$

4.6.1 配制

称取 26 g 五水合硫代硫酸钠(或 16 g 无水硫代硫酸钠),加 0.2 g 无水碳酸钠,溶于 1 000 mL 水中,缓缓煮沸 10 min,冷却。放置 2 周后用 4 号玻璃滤锅过滤。

4.6.2 标定

称取 0.18 g 已于 120 °C ± 2 °C 干燥至恒量的工作基准试剂重铬酸钾, 置于碘量瓶中, 溶于 25 mL 水, 加 2 g 碘化钾及 20 mL 硫酸溶液(20%), 摇匀, 于暗处放置 10 min。加 150 mL 水(15 °C ~ 20 °C), 用配制的硫代硫酸钠溶液滴定, 近终点时加 2 mL 淀粉指示液(10 g/L), 继续滴定至溶液由蓝色变为亮绿色。同时做空白试验。

硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度 $[c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)]$, 按式(8)计算:

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{m \times 1\,000}{(V_1 - V_2) \times M} \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中:

m —— 重铬酸钾质量, 单位为克(g);

V_1 —— 硫代硫酸钠溶液体积, 单位为毫升(mL);

V_2 —— 空白试验消耗硫代硫酸钠溶液体积, 单位为毫升(mL);

M —— 重铬酸钾的摩尔质量, 单位为克每摩尔(g/mol) [$M(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 49.031$]。

4.7 溴标准滴定溶液 $[c(1/2 \text{ Br}_2) = 0.1 \text{ mol/L}]$

4.7.1 配制

称取 3 g 溴酸钾和 25 g 溴化钾, 溶于 1 000 mL 水中, 摇匀。

4.7.2 标定

量取 35.00 mL ~ 40.00 mL 配制的溴溶液, 置于碘量瓶中, 加 2 g 碘化钾及 5 mL 盐酸溶液(20%), 摇匀, 于暗处放置 5 min。加 150 mL 水(15 °C ~ 20 °C), 用硫代硫酸钠标准滴定溶液 $[c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.1 \text{ mol/L}]$ 滴定, 近终点时加 2 mL 淀粉指示液(10 g/L), 继续滴定至溶液蓝色消失。同时做空白试验。

溴标准滴定溶液的浓度 $[c(1/2 \text{ Br}_2)]$, 按式(9)计算:

$$c(1/2 \text{ Br}_2) = \frac{(V_1 - V_2) \times c_1}{V} \quad \dots\dots\dots (9)$$

式中:

V_1 —— 硫代硫酸钠标准滴定溶液体积, 单位为毫升(mL);

V_2 —— 空白试验消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液体积, 单位为毫升(mL);

c_1 —— 硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度, 单位为摩尔每升(mol/L);

V —— 溴溶液体积, 单位为毫升(mL)。

4.8 溴酸钾标准滴定溶液 $[c(1/6 \text{ KBrO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}]$

4.8.1 配制

称取 3 g 溴酸钾, 溶于 1 000 mL 水中, 摇匀。

4.8.2 标定

量取 35.00 mL ~ 40.00 mL 配制的溴酸钾溶液, 置于碘量瓶中, 加 2 g 碘化钾及 5 mL 盐酸溶液(20%), 摇匀, 于暗处放置 5 min。加 150 mL 水(15 °C ~ 20 °C), 用硫代硫酸钠标准滴定溶液 $[c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.1 \text{ mol/L}]$ 滴定, 近终点时加 2 mL 淀粉指示液(10 g/L), 继续滴定至溶液蓝色消失。同时做空白试验。

溴酸钾标准滴定溶液的浓度 $[c(1/6 \text{ KBrO}_3)]$,按式(10)计算:

$$c(1/6 \text{ KBrO}_3) = \frac{(V_1 - V_2) \times c_1}{V} \quad \dots\dots\dots (10)$$

式中:

V_1 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

c_1 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——溴酸钾溶液体积,单位为毫升(mL)。

4.9 碘标准滴定溶液 $[c(1/2 \text{ I}_2)=0.1 \text{ mol/L}]$

4.9.1 配制

称取 13 g 碘和 35 g 碘化钾,溶于 100 mL 水中,置于棕色瓶中,放置 2 天,稀释至 1 000 mL,摇匀。

4.9.2 标定

4.9.2.1 方法一

称取 0.18 g 已于硫酸干燥器中干燥至恒量的工作基准试剂三氧化二砷,置于碘量瓶中,加 6 mL 氢氧化钠标准滴定溶液 $[c(\text{NaOH})=1 \text{ mol/L}]$ 溶解,加 50 mL 水,加 2 滴酚酞指示液(10 g/L),用硫酸标准滴定溶液 $[c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4)=1 \text{ mol/L}]$ 滴定至溶液无色,加 3 g 碳酸氢钠及 2 mL 淀粉指示液(10 g/L),用配制的碘溶液滴定至溶液呈浅蓝色。同时做空白试验。

碘标准滴定溶液的浓度 $[c(1/2 \text{ I}_2)]$,按式(11)计算:

$$c(1/2 \text{ I}_2) = \frac{m \times 1\,000}{(V_1 - V_2) \times M} \quad \dots\dots\dots (11)$$

式中:

m ——三氧化二砷质量,单位为克(g);

V_1 ——碘溶液体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验消耗碘溶液体积,单位为毫升(mL);

M ——三氧化二砷的摩尔质量,单位为克每摩尔 g/mol $[M(1/4 \text{ As}_2\text{O}_3)=49.460]$ 。

4.9.2.2 方法二

量取 35.00 mL~40.00 mL 配制的碘溶液,置于碘量瓶中,加 150 mL 水(15 °C~20 °C),加 5 mL 盐酸溶液 $[c(\text{HCl})=0.1 \text{ mol/L}]$,用硫代硫酸钠标准滴定溶液 $[c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1 \text{ mol/L}]$ 滴定,近终点时加 2 mL 淀粉指示液(10 g/L),继续滴定至溶液蓝色消失。

同时做水所消耗碘的空白试验:取 250 mL 水(15 °C~20 °C),加 5 mL 盐酸溶液 $[c(\text{HCl})=0.1 \text{ mol/L}]$,加 0.05 mL~0.20 mL 配制的碘溶液及 2 mL 淀粉指示液(10 g/L),用硫代硫酸钠标准滴定溶液 $[c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1 \text{ mol/L}]$ 滴定至溶液蓝色消失。

碘标准滴定溶液的浓度 $[c(1/2 \text{ I}_2)]$,按式(12)计算:

$$c(1/2 \text{ I}_2) = \frac{(V_1 - V_2) \times c_1}{V_3 - V_4} \quad \dots\dots\dots (12)$$

式中:

V_1 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

c_1 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_3 ——碘溶液体积,单位为毫升(mL);

V_4 ——空白试验中加入碘溶液体积,单位为毫升(mL)。

4.10 碘酸钾标准滴定溶液

4.10.1 方法一

4.10.1.1 配制

按表 10 的规定量,称取碘酸钾,溶于 1 000 mL 水中,摇匀。

表 10

碘酸钾标准滴定溶液的浓度 $c(1/6 \text{ KIO}_3)/(\text{mol/L})$	碘酸钾的质量 m/g
0.3	11
0.1	3.6

4.10.1.2 标定

按表 11 的规定量,量取配制的碘酸钾溶液、水及碘化钾,置于碘量瓶中,加 5 mL 盐酸溶液(20%),摇匀,于暗处放置 5 min。加 150 mL 水(15 °C~20 °C),用硫代硫酸钠标准滴定溶液[$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1 \text{ mol/L}$]滴定,近终点时加 2 mL 淀粉指示液(10 g/L),继续滴定至溶液蓝色消失。同时做空白试验。

表 11

碘酸钾标准滴定溶液的浓度 $c(1/6 \text{ KIO}_3)/(\text{mol/L})$	碘酸钾溶液的体积 V/mL	水的体积 V/mL	碘化钾的质量 m/g
0.3	11.00~13.00	20	3
0.1	35.00~40.00	0	2

碘酸钾标准滴定溶液的浓度[$c(1/6 \text{ KIO}_3)$],按式(13)计算:

$$c(1/6 \text{ KIO}_3) = \frac{(V_1 - V_2) \times c_1}{V} \quad \dots\dots\dots (13)$$

式中:

V_1 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

c_1 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——碘酸钾溶液体积,单位为毫升(mL)。

4.10.2 方法二

按表 12 的规定量,称取已于 180 °C±2 °C 的电烘箱中干燥至恒量的工作基准试剂碘酸钾,溶于水,移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至刻度。

表 12

碘酸钾标准滴定溶液的浓度 $c(1/6 \text{ KIO}_3)/(\text{mol/L})$	工作基准试剂碘酸钾的质量 m/g
0.3	10.70 ± 0.50
0.1	3.57 ± 0.15

碘酸钾标准滴定溶液的浓度 $[c(1/6 \text{ KIO}_3)]$,按式(14)计算:

$$c(1/6 \text{ KIO}_3) = \frac{m \times 1\,000}{V \times M} \quad \dots\dots\dots (14)$$

式中:

m —— 碘酸钾质量,单位为克(g);

V —— 碘酸钾溶液体积,单位为毫升(mL);

M —— 碘酸钾的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol) $[M(1/6 \text{ KIO}_3) = 35.667]$ 。

4.11 草酸(或草酸钠)标准滴定溶液 $[c(1/2 \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$ 或 $c(1/2 \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0.1 \text{ mol/L}]$

4.11.1 方法一

4.11.1.1 配制

称取 6.4 g 二水合草酸(或 6.7 g 草酸钠),溶于 1 000 mL 水中,摇匀。

4.11.1.2 标定

量取 35.00 mL~40.00 mL 配制的草酸(或草酸钠)溶液,加 100 mL 硫酸溶液(8+92),用高锰酸钾标准滴定溶液 $[c(1/5 \text{ KMnO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}]$ 滴定,近终点时加热至约 65 ℃,继续滴定至溶液呈粉红色,并保持 30s。同时做空白试验。

草酸(或草酸钠)标准滴定溶液的浓度 $[c(1/2 \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ 或 $c(1/2 \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)]$,按式(15)计算:

$$c = \frac{(V_1 - V_2) \times c_1}{V} \quad \dots\dots\dots (15)$$

式中:

V_1 —— 高锰酸钾标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

V_2 —— 空白试验消耗高锰酸钾标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

c_1 —— 高锰酸钾标准滴定溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V —— 草酸(或草酸钠)溶液体积,单位为毫升(mL)。

4.11.2 方法二

称取 $6.70 \text{ g} \pm 0.30 \text{ g}$ 已于 105 ℃ $\pm$ 2 ℃的电烘箱中干燥至恒量的工作基准试剂草酸钠,溶于水,移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至刻度。

草酸钠标准滴定溶液的浓度 $[c(1/2 \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)]$,按式(16)计算:

$$c(1/2 \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{m \times 1\,000}{V \times M} \quad \dots\dots\dots (16)$$

式中:

m —— 草酸钠质量,单位为克(g);

V —— 草酸钠溶液体积,单位为毫升(mL);

M ——草酸钠的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol) [$M(1/2 \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 66.999$]。

4.12 高锰酸钾标准滴定溶液 [$c(1/5 \text{KMnO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$]

4.12.1 配制

称取 3.3 g 高锰酸钾,溶于 1 050 mL 水中,缓缓煮沸 15 min,冷却,于暗处放置 2 周,用已处理过的 4 号玻璃滤坩(在同样浓度的高锰酸钾溶液中缓缓煮沸 5 min)过滤。贮存于棕色瓶中。

4.12.2 标定

称取 0.25 g 已于 105 °C~110 °C 电烘箱中干燥至恒量的工作基准试剂草酸钠,溶于 100 mL 硫酸溶液(8+92)中,用配制的高锰酸钾溶液滴定,近终点时加热至约 65 °C,继续滴定至溶液呈粉红色,并保持 30 s。同时做空白试验。

高锰酸钾标准滴定溶液的浓度 [$c(1/5 \text{KMnO}_4)$],按式(17)计算:

$$c(1/5 \text{KMnO}_4) = \frac{m \times 1\,000}{(V_1 - V_2) \times M} \quad \dots\dots\dots (17)$$

式中:

m ——草酸钠质量,单位为克(g);

V_1 ——高锰酸钾溶液体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验消耗高锰酸钾溶液体积,单位为毫升(mL);

M ——草酸钠的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol) [$M(1/2 \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 66.999$]。

4.13 硫酸铁(Ⅱ)铵标准滴定溶液 [$c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] = 0.1 \text{ mol/L}$]

4.13.1 试剂配制

4.13.1.1 硫磷混酸溶液

于 100 mL 水中缓慢加入 150 mL 硫酸和 150 mL 磷酸,摇匀,冷却至室温,用高锰酸钾溶液调至微红色。

4.13.1.2 N -苯代邻氨基苯甲酸指示液(2 g/L)(临用前配制)

称取 0.2 g N -苯代邻氨基苯甲酸,溶于少量水,加 0.2 g 无水碳酸钠,温热溶解,稀释至 100 mL。

4.13.2 配制

称取 40 g 六水合硫酸铁(Ⅱ)铵,溶于 300 mL 硫酸溶液(20%)中,加 700 mL 水,摇匀。

4.13.3 标定(临用前标定)

4.13.3.1 方法一

称取 0.18 g 已于 120 °C $\pm$ 2 °C 电烘箱中干燥至恒量的工作基准试剂重铬酸钾,溶于 25 mL 水中,加 10 mL 硫磷混酸溶液,加 70 mL 水,用配制的硫酸铁(Ⅱ)铵溶液滴定至橙黄色消失,加 2 滴 N -苯代邻氨基苯甲酸指示液(2 g/L),继续滴定至溶液由紫红色变为亮绿色。

硫酸铁(Ⅱ)铵标准滴定溶液的浓度 [$c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$],按式(18)计算:

$$c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] = \frac{m \times 1\,000}{V \times M} \quad \dots\dots\dots (18)$$

式中:

m ——重铬酸钾质量,单位为克(g);

V ——硫酸铁(Ⅱ)铵溶液体积,单位为毫升(mL);

M ——重铬酸钾的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol) [$M(1/6 K_2Cr_2O_7) = 49.031$]。

4.13.3.2 方法二

量取 35.00 mL~40.00 mL 配制的硫酸铁(Ⅱ)铵溶液,加 25 mL 无氧的水,用高锰酸钾标准滴定溶液 [$c(1/5 KMnO_4) = 0.1 \text{ mol/L}$] 滴定至溶液呈粉红色,并保持 30 s。同时做空白试验。

硫酸铁(Ⅱ)铵标准滴定溶液的浓度 $\{c[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2]\}$,按式(19)计算:

$$c[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2] = \frac{(V_1 - V_2) \times c_1}{V} \dots\dots\dots (19)$$

式中:

V_1 ——高锰酸钾标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验消耗高锰酸钾标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

c_1 ——高锰酸钾标准滴定溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——硫酸铁(Ⅱ)铵溶液体积,单位为毫升(mL)。

4.14 硫酸铈(或硫酸铈铵)标准滴定溶液 $\{c[Ce(SO_4)_2] = 0.1 \text{ mol/L}$ 或 $c[2(NH_4)_2SO_4 \cdot Ce(SO_4)_2] = 0.1 \text{ mol/L}\}$

4.14.1 配制

称取 40 g 四水合硫酸铈(或 67 g 硫酸铈铵),加 30 mL 水及 28 mL 硫酸,再加 300 mL 水,加热溶解,再加 650 mL 水,摇匀。

4.14.2 标定

称取 0.25 g 已于 105 °C~110 °C 电烘箱中干燥至恒量的工作基准试剂草酸钠,溶于 75 mL 水中,加 4 mL 硫酸溶液(20%)及 10 mL 盐酸,加热至 65 °C~70 °C,用配制的硫酸铈(或硫酸铈铵)溶液滴定至溶液呈浅黄色。加入 0.10 mL 1,10-菲罗啉-亚铁指示液使溶液变为橘红色,继续滴定至溶液呈浅蓝色。同时做空白试验。

硫酸铈(或硫酸铈铵)标准滴定溶液的浓度 $\{c[Ce(SO_4)_2] = 0.1 \text{ mol/L}$ 或 $c[2(NH_4)_2SO_4 \cdot Ce(SO_4)_2] = 0.1 \text{ mol/L}\}$,按式(20)计算:

$$c = \frac{m \times 1\,000}{(V_1 - V_2) \times M} \dots\dots\dots (20)$$

式中:

m ——草酸钠质量,单位为克(g);

V_1 ——硫酸铈(或硫酸铈铵)溶液体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验消耗硫酸铈(或硫酸铈铵)溶液体积,单位为毫升(mL);

M ——草酸钠的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol) [$M(1/2 Na_2C_2O_4) = 66.999$]。

4.15 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液

4.15.1 方法一

4.15.1.1 配制

按表 13 的规定量,称取乙二胺四乙酸二钠,加 1 000 mL 水,加热溶解,冷却,摇匀。

表 13

乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的浓度 $c(\text{EDTA})/(\text{mol/L})$	乙二胺四乙酸二钠的质量 m/g
0.1	40
0.05	20
0.02	8

4.15.1.2 标定

4.15.1.2.1 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液[$c(\text{EDTA})=0.1 \text{ mol/L}$, $c(\text{EDTA})=0.05 \text{ mol/L}$]

按表 14 的规定量,称取于 $800\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的高温炉中灼烧至恒量的工作基准试剂氧化锌,用少量水湿润,加 2 mL 盐酸溶液(20%)溶解,加 100 mL 水,用氨水溶液(10%)将溶液 pH 值调至 7~8,加 10 mL 氨-氯化铵缓冲溶液甲(pH≈10)及 5 滴铬黑 T 指示液(5 g/L),用配制的乙二胺四乙酸二钠溶液滴定至溶液由紫色变为纯蓝色。同时做空白试验。

表 14

乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的浓度 $c(\text{EDTA})/(\text{mol/L})$	工作基准试剂氧化锌的质量 m/g
0.1	0.3
0.05	0.15

乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的浓度[$c(\text{EDTA})$],按式(21)计算:

$$c(\text{EDTA}) = \frac{m \times 1\,000}{(V_1 - V_2) \times M} \quad \dots\dots\dots (21)$$

式中:

m ——氧化锌质量,单位为克(g);

V_1 ——乙二胺四乙酸二钠溶液体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验消耗乙二胺四乙酸二钠溶液体积,单位为毫升(mL);

M ——氧化锌的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol) [$M(\text{ZnO})=81.408$]。

4.15.1.2.2 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液[$c(\text{EDTA})=0.02 \text{ mol/L}$]

称取 0.42g 于 $800\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的高温炉中灼烧至恒量的工作基准试剂氧化锌,用少量水湿润,加 3 mL 盐酸溶液(20%)溶解,移入 250 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。取 35.00 mL~40.00 mL,加 70 mL 水,用氨水溶液(10%)将溶液 pH 值调至 7~8,加 10 mL 氨-氯化铵缓冲溶液甲(pH≈10)及 5 滴铬黑 T 指示液(5 g/L),用配制的乙二胺四乙酸二钠溶液滴定至溶液由紫色变为纯蓝色。同时做空白试验。

乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的浓度[$c(\text{EDTA})$],按式(22)计算:

$$c(\text{EDTA}) = \frac{m \times \left(\frac{V_1}{250}\right) \times 1\,000}{(V_2 - V_3) \times M} \quad \dots\dots\dots (22)$$

式中:

m ——氧化锌质量,单位为克(g);

V_1 ——氧化锌溶液体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——乙二胺四乙酸二钠溶液体积,单位为毫升(mL);

V_3 ——空白试验消耗乙二胺四乙酸二钠溶液体积,单位为毫升(mL);

M ——氧化锌的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol) [$M(\text{ZnO})=81.408$]。

4.15.2 方法二

按表 15 的规定量,称取经硝酸镁饱和溶液恒湿器中放置 7 d 后的工作基准试剂乙二胺四乙酸二钠,溶于热水中,冷却至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至刻度。

表 15

乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的浓度 $c(\text{EDTA})/(\text{mol/L})$	工作基准试剂乙二胺四乙酸二钠的质量 m/g
0.1	37.22 ± 0.50
0.05	18.61 ± 0.50
0.02	7.44 ± 0.30

乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的浓度 [$c(\text{EDTA})$],按式(23)计算:

$$c(\text{EDTA}) = \frac{m \times 1\,000}{V \times M} \dots\dots\dots (23)$$

式中:

m ——乙二胺四乙酸二钠质量,单位为克(g);

V ——乙二胺四乙酸二钠溶液体积,单位为毫升(mL);

M ——乙二胺四乙酸二钠的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol) [$M(\text{EDTA})=372.24$]。

4.16 氯化锌标准滴定溶液

4.16.1 方法一

4.16.1.1 配制

按表 16 的规定量,称取氯化锌,溶于 1 000 mL 盐酸溶液(1+2 000)中,摇匀。

表 16

氯化锌标准滴定溶液的浓度 $c(\text{ZnCl}_2)/(\text{mol/L})$	氯化锌的质量 m/g
0.1	14
0.05	7
0.02	2.8

4.16.1.2 标定

按表 17 的规定量,称取经硝酸镁饱和溶液恒湿器中放置 7d 后的工作基准试剂乙二胺四乙酸二钠,

溶于 100 mL 热水中,加 10 mL 氨-氯化铵缓冲溶液甲($\text{pH} \approx 10$),用配制的氯化锌溶液滴定,近终点时加 5 滴铬黑 T 指示液(5 g/L),继续滴定至溶液由蓝色变为紫红色。同时做空白试验。

表 17

氯化锌标准滴定溶液的浓度 $c(\text{ZnCl}_2)/(\text{mol/L})$	工作基准试剂乙二胺四乙酸二钠的质量 m/g
0.1	1.4
0.05	0.7
0.02	0.28

氯化锌标准滴定溶液的浓度 $[c(\text{ZnCl}_2)]$,按式(24)计算:

$$c(\text{ZnCl}_2) = \frac{m \times 1\,000}{(V_1 - V_2) \times M} \quad \dots\dots\dots (24)$$

式中:

m ——乙二胺四乙酸二钠质量,单位为克(g);

V_1 ——氯化锌溶液体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验消耗氯化锌溶液体积,单位为毫升(mL);

M ——乙二胺四乙酸二钠的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol) [$M(\text{EDTA}) = 372.24$]。

4.16.2 方法二

按表 18 的规定量,称取于 $800\text{ }^\circ\text{C} \pm 50\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温炉中灼烧至恒量的工作基准试剂氧化锌,用少量水湿润,加表 18 的规定量的盐酸溶液(20%)溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至刻度。

表 18

氯化锌标准滴定溶液的浓度 $c(\text{ZnCl}_2)/(\text{mol/L})$	工作基准试剂氧化锌的质量 m/g	盐酸溶液(20%)体积 V/mL
0.1	8.14 ± 0.40	36.0
0.05	4.07 ± 0.20	18.0
0.02	1.63 ± 0.08	7.2

氯化锌标准滴定溶液的浓度 $[c(\text{ZnCl}_2)]$,按式(25)计算:

$$c(\text{ZnCl}_2) = \frac{m \times 1\,000}{V \times M} \quad \dots\dots\dots (25)$$

式中:

m ——氧化锌质量,单位为克(g);

V ——氧化锌溶液体积,单位为毫升(mL);

M ——氧化锌的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol) [$M(\text{ZnO}) = 81.408$]。

4.17 氯化镁(或硫酸镁)标准滴定溶液 $[c(\text{MgCl}_2) = 0.1\text{ mol/L}$ 或 $c(\text{MgSO}_4) = 0.1\text{ mol/L}]$

4.17.1 配制

称取 21 g 六水合氯化镁[或 25 g 七水合硫酸镁],溶于 1 000 mL 盐酸溶液(1+2 000)中,放置 1 个月,用 3 号玻璃滤网过滤。

4.17.2 标定

称取 1.4 g 经硝酸镁饱和溶液恒湿器中放置 7 d 后的工作基准试剂乙二胺四乙酸二钠,溶于 100 mL 热水中,加 10 mL 氨-氯化铵缓冲溶液甲(pH≈10),用配制好的氯化镁(或硫酸镁)溶液滴定,近终点时加 5 滴铬黑 T 指示液(5 g/L),继续滴定至溶液由蓝色变为紫红色。同时做空白试验。

氯化镁(或硫酸镁)标准滴定溶液的浓度 $[c(\text{MgCl}_2)=0.1 \text{ mol/L}$ 或 $c(\text{MgSO}_4)=0.1 \text{ mol/L}]$,按式(26)计算:

$$c = \frac{m \times 1\,000}{(V_1 - V_2) \times M} \quad \dots\dots\dots (26)$$

式中:

m —— 乙二胺四乙酸二钠质量,单位为克(g);

V_1 —— 氯化镁(或硫酸镁)溶液体积,单位为毫升(mL);

V_2 —— 空白试验消耗氯化镁(或硫酸镁)溶液体积,单位为毫升(mL);

M —— 乙二胺四乙酸二钠的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol) [$M(\text{EDTA})=372.24$]。

4.18 硝酸铅标准滴定溶液 $\{c[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]=0.05 \text{ mol/L}\}$

4.18.1 配制

称取 17 g 硝酸铅,溶于 1 000 mL 硝酸溶液(1+2 000)中,摇匀。

4.18.2 标定

量取 35.00 mL~40.00 mL 配制的硝酸铅溶液,加 3 mL 乙酸(冰醋酸)及 5 g 六次甲基四胺,加 70 mL 水及 2 滴二甲酚橙指示液(2 g/L),用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液 $[c(\text{EDTA})=0.05 \text{ mol/L}]$ 滴定至溶液呈亮黄色。同时做空白试验。

硝酸铅标准滴定溶液的浓度 $\{c[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]\}$,按式(27)计算:

$$c[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = \frac{(V_1 - V_2) \times c_1}{V} \quad \dots\dots\dots (27)$$

式中:

V_1 —— 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

V_2 —— 空白试验乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

c_1 —— 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V —— 硝酸铅溶液体积,单位为毫升(mL)。

4.19 氯化钠标准滴定溶液 $[c(\text{NaCl})=0.1 \text{ mol/L}]$

4.19.1 方法一

4.19.1.1 配制

称取 5.9 g 氯化钠,溶于 1 000 mL 水中,摇匀。

4.19.1.2 标定

按 GB/T 9725—2007 的规定测定。其中:量取 35.00 mL~40.00 mL 配制的氯化钠溶液,加 40 mL 水、10 mL 淀粉溶液(10 g/L),以 216 型银电极作指示电极,217 型双盐桥饱和甘汞电极作参比电极,用硝酸银标准滴定溶液 $[c(\text{AgNO}_3)=0.1 \text{ mol/L}]$ 滴定,按 GB/T 9725—2007 中 6.2.2 的规定计算 V_0 。

氯化钠标准滴定溶液的浓度 $[c(\text{NaCl})]$,按式(28)计算:

$$c(\text{NaCl}) = \frac{V_0 \times c_1}{V} \quad \dots\dots\dots (28)$$

式中:

V_0 ——硝酸银标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

c_1 ——硝酸银标准滴定溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——氯化钠溶液体积,单位为毫升(mL)。

4.19.2 方法二

称取 $5.84 \text{ g} \pm 0.30 \text{ g}$ 已于 $550 \text{ }^\circ\text{C} \pm 50 \text{ }^\circ\text{C}$ 的高温炉中灼烧至恒量的工作基准试剂氯化钠,溶于水,移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至刻度。

氯化钠标准滴定溶液的浓度 [$c(\text{NaCl})$],按式(29)计算:

$$c(\text{NaCl}) = \frac{m \times 1\,000}{V \times M} \quad \dots\dots\dots (29)$$

式中:

m ——氯化钠质量,单位为克(g);

V ——氯化钠溶液体积,单位为毫升(mL);

M ——氯化钠的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol) [$M(\text{NaCl}) = 58.442$]。

4.20 硫氰酸钠(或硫氰酸钾、硫氰酸铵)标准滴定溶液 [$c(\text{NaSCN}) = 0.1 \text{ mol/L}$, $c(\text{KSCN}) = 0.1 \text{ mol/L}$, $c(\text{NH}_4\text{SCN}) = 0.1 \text{ mol/L}$]

4.20.1 配制

称取 8.2 g 硫氰酸钠(或 9.7 g 硫氰酸钾或 7.9 g 硫氰酸铵),溶于 1 000 mL 水中,摇匀。

4.20.2 标定

4.20.2.1 方法一

按 GB/T 9725—2007 的规定测定。其中:称取 0.6g 于硫酸干燥器中干燥至恒量的工作基准试剂硝酸银,溶于 90 mL 水中,加 10 mL 淀粉溶液(10 g/L)及 10 mL 硝酸溶液(25%),以 216 型银电极作指示电极,217 型双盐桥饱和甘汞电极作参比电极,用配制的硫氰酸钠(或硫氰酸钾或硫氰酸铵)溶液滴定,按 GB/T 9725—2007 中 6.2.2 的规定计算 V_0 。

硫氰酸钠(或硫氰酸钾或硫氰酸铵)标准滴定溶液的浓度(c),按式(30)计算:

$$c = \frac{m \times 1\,000}{V_0 \times M} \quad \dots\dots\dots (30)$$

式中:

m ——硝酸银质量,单位为克(g);

V_0 ——硫氰酸钠(或硫氰酸钾或硫氰酸铵)溶液体积,单位为毫升(mL);

M ——硝酸银的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol) [$M(\text{AgNO}_3) = 169.87$]。

4.20.2.2 方法二

按 GB/T 9725—2007 的规定测定。其中:量取 35.00 mL~40.00 mL 硝酸银标准滴定溶液 [$c(\text{AgNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$],加 60 mL 水、10 mL 淀粉溶液(10 g/L)及 10 mL 硝酸溶液(25%),以 216 型银电极作指示电极,217 型双盐桥饱和甘汞电极作参比电极,用配制的硫氰酸钠(或硫氰酸钾或硫氰酸铵)溶液滴定,按 GB/T 9725—2007 中 6.2.2 的规定计算 V_0 。

硫氰酸钠(或硫氰酸钾或硫氰酸铵)标准滴定溶液的浓度(c),按式(31)计算:

$$c = \frac{V_0 \times c_1}{V} \dots\dots\dots (31)$$

式中:

- V_0 ——硝酸银标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);
- c_1 ——硝酸银标准滴定溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- V ——硫氰酸钠(或硫氰酸钾或硫氰酸铵)溶液体积,单位为毫升(mL)。

4.21 硝酸银标准滴定溶液 [$c(\text{AgNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$]

4.21.1 配制

称取 17.5 g 硝酸银,溶于 1 000 mL 水中,摇匀。溶液贮存于密闭的棕色瓶中。

4.21.2 标定

按 GB/T 9725—2007 的规定测定。其中:称取 0.22 g 于 500 ℃~600 ℃的高温炉中灼烧至恒量的工作基准试剂氯化钠,溶于 70 mL 水中,加 10 mL 淀粉溶液(10 g/L),以 216 型银电极作指示电极,217 型双盐桥饱和甘汞电极作参比电极,用配制的硝酸银溶液滴定。按 GB/T 9725—2007 中 6.2.2 的规定计算 V_0 。

硝酸银标准滴定溶液的浓度 [$c(\text{AgNO}_3)$],按式(32)计算:

$$c(\text{AgNO}_3) = \frac{m \times 1\,000}{V_0 \times M} \dots\dots\dots (32)$$

式中:

- m ——氯化钠质量,单位为克(g);
- V_0 ——硝酸银溶液体积,单位为毫升(mL);
- M ——氯化钠的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol) [$M(\text{NaCl}) = 58.442$]。

4.22 硝酸汞标准滴定溶液

4.22.1 配制

按表 19 的规定量,称取硝酸汞或氧化汞,置于 250 mL 烧杯中,加入硝酸溶液(1+1)及少量水溶解,必要时过滤,稀释至 1 000 mL,摇匀。溶液贮存于密闭的棕色瓶中。

表 19

硝酸汞标准滴定溶液的浓度 $c [1/2 \text{ Hg}(\text{NO}_3)_2]/(\text{mol/L})$	硝酸汞的质量 m/g	硝酸(1+1) V/mL	氧化汞的质量 m/g	硝酸(1+1) V/mL
0.1	17.2	7	10.9	20
0.05	8.6	4	5.5	10

4.22.2 标定

按表 20 的规定量,称取于 500 ℃~600 ℃的高温炉中灼烧至恒量的工作基准试剂氯化钠,溶于 100 mL 水中,加 3 滴~4 滴溴酚蓝指示液,若溶液颜色呈蓝紫色,滴加硝酸溶液(8+92)至溶液变为黄色,再过量 5 滴~6 滴;若溶液颜色呈黄色,则滴加氢氧化钠溶液(40 g/L)至溶液变为蓝紫色,再滴加硝酸溶液(8+92)至溶液变为黄色,再过量 5 滴~6 滴。加 10 滴新配制的二苯偶氮碳酰肼指示液(5 g/L

乙醇溶液),用配制的硝酸汞溶液滴定至溶液由黄色变为紫红色。同时做空白试验。(收集废液,处理方法参见附录 E。)

表 20

硝酸汞标准滴定溶液的浓度 $c[1/2 \text{Hg}(\text{NO}_3)_2]/(\text{mol/L})$	工作基准试剂氯化钠的质量 m/g
0.1	0.2
0.05	0.1

硝酸汞标准滴定溶液的浓度 $\{c[1/2 \text{Hg}(\text{NO}_3)_2]\}$,按式(33)计算:

$$c[1/2 \text{Hg}(\text{NO}_3)_2] = \frac{m \times 1\,000}{V_0 \times M} \quad \dots\dots\dots (33)$$

式中:

m ——氯化钠质量,单位为克(g);

V_0 ——硝酸汞溶液体积,单位为毫升(mL);

M ——氯化钠的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol) [$M(\text{NaCl})=58.442$]。

4.23 亚硝酸钠标准滴定溶液

4.23.1 配制

按表 21 的规定量,称取亚硝酸钠、氢氧化钠及无水碳酸钠,溶于 1 000 mL 水中,摇匀。

表 21

亚硝酸钠标准滴定溶液的浓度 $c(\text{NaNO}_2)/(\text{mol/L})$	亚硝酸钠的质量 m/g	氢氧化钠的质量 m/g	无水碳酸钠的质量 m/g
0.5	36	0.5	1
0.1	7.2	0.1	0.2

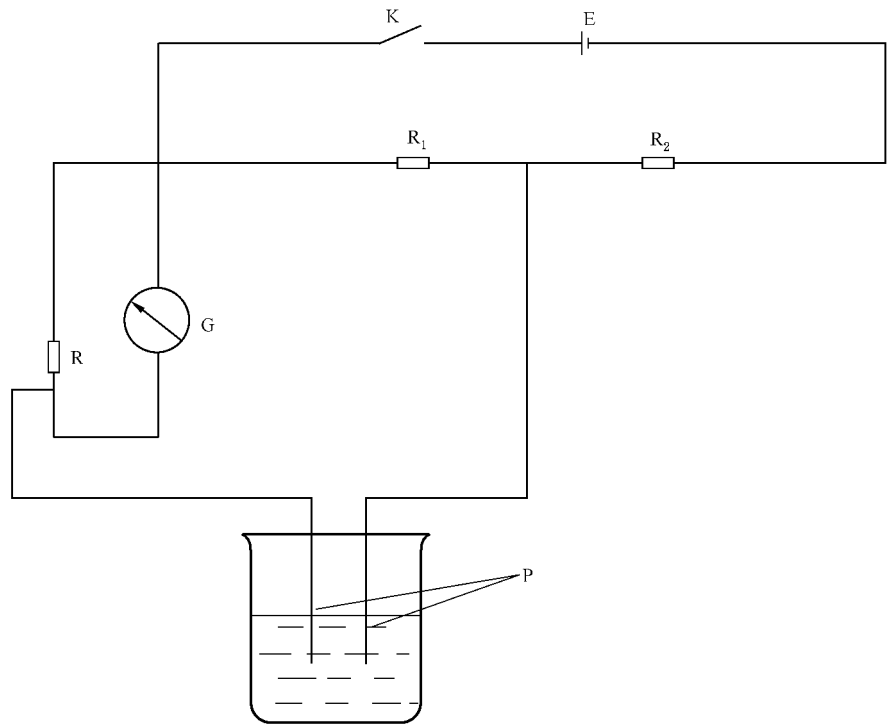
4.23.2 标定 $[c(\text{NaNO}_2)=0.5 \text{ mol/L}$ 需临用前标定]

4.23.2.1 方法一

按表 22 的规定量,称取于 $120\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ 的电烘箱中干燥至恒量的工作基准试剂无水对氨基苯磺酸,加氨水溶解,加 200 mL 水(冰水)及 20 mL 盐酸,按永停滴定法安装电极和测量仪表(见图 1)。将装有配制的相应浓度的亚硝酸钠溶液的滴管下口插入溶液内约 10 mm 处,在搅拌下进行滴定,近终点时,将滴管的尖端提出液面,用少量水淋洗尖端,洗液并入溶液中,继续缓慢滴定,并观察检流计读数和指针偏转情况,直至加入滴定液搅拌后电流突增,并不再回复时为滴定终点。同时做空白试验。

表 22

亚硝酸钠标准滴定溶液的浓度 $c(\text{NaNO}_2)/(\text{mol/L})$	工作基准试剂无水对氨基苯磺酸的质量 m/g	氨水的体积 V/mL
0.5	3	3
0.1	0.6	2



说明：
R ——电阻(其阻值与检流计临界阻尼电阻值近似)；
R₁ ——电阻(60 Ω~70 Ω,或用可变电阻,使加于二电极上的电压约为 50 mV)；
R₂ ——电阻(2 000 Ω)；
E ——干电池(1.5 V)；
K ——开关；
G ——检流计(灵敏度为 10⁻⁹ A/格)；
P ——铂电极。

图 1 测量仪表安装示意图

亚硝酸钠标准滴定溶液的浓度 $[c(\text{NaNO}_2)]$,按式(34)计算:

$$c(\text{NaNO}_2) = \frac{m \times 1\,000}{(V_1 - V_2) \times M} \dots\dots\dots (34)$$

式中：
 m ——无水对氨基苯磺酸质量,单位为克(g)；
 V_1 ——亚硝酸钠溶液体积,单位为毫升(mL)；
 V_2 ——空白试验消耗亚硝酸钠溶液体积,单位为毫升(mL)；
 M ——无水对氨基苯磺酸的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol) $\{M[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)(\text{SO}_3\text{H})] = 173.19\}$ 。

4.23.2.2 方法二

按表 22 的规定量,称取于 120 ℃±2 ℃的电烘箱中干燥至恒量的工作基准试剂无水对氨基苯磺酸,加氨水溶解,加 200 mL 水(冰水)及 20 mL 盐酸。将装有配制的相应浓度的亚硝酸钠溶液的滴管下口插入溶液内约 10 mm 处,在搅拌下进行滴定,近终点时,将滴管的尖端提出液面,用少量水淋洗尖端,洗液并入溶液中,继续慢慢滴定,当淀粉-碘化钾试纸(外用)出现明显蓝色时,放置 5 min,再用试纸试之,如仍产生明显蓝色即为滴定终点。同时做空白试验。

亚硝酸钠标准滴定溶液的浓度 $[c(\text{NaNO}_2)]$,按式(35)计算:

$$c(\text{NaNO}_2) = \frac{m \times 1\,000}{(V_1 - V_2) \times M} \quad \dots\dots\dots (35)$$

式中:

m —— 无水对氨基苯磺酸质量,单位为克(g);

V_1 —— 亚硝酸钠溶液体积,单位为毫升(mL);

V_2 —— 空白试验消耗亚硝酸钠溶液体积,单位为毫升(mL);

M —— 无水对氨基苯磺酸的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol) $\{M[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)(\text{SO}_3\text{H})]=173.19\}$ 。

4.24 高氯酸标准滴定溶液 $[c(\text{HClO}_4)=0.1\text{ mol/L}]$

4.24.1 配制

4.24.1.1 方法一

量取 8.7 mL 高氯酸,在搅拌下注入 500 mL 乙酸(冰醋酸)中,混匀。滴加 20 mL 乙酸酐,搅拌至溶液均匀。冷却后用乙酸(冰醋酸)稀释至 1 000 mL。

4.24.1.2 方法二¹⁾

量取 8.7 mL 高氯酸,在搅拌下注入 950 mL 乙酸(冰醋酸)中,混匀。取 5 mL,共两份,用吡啶做溶剂,按 GB/T 606 的规定测定水的质量分数。以二平行测定结果的平均值(w_1)计算高氯酸溶液中乙酸酐的加入量。滴加计算量的乙酸酐,搅拌均匀。冷却后用乙酸(冰醋酸)稀释至 1 000 mL,摇匀。

高氯酸溶液中乙酸酐的加入量(V),按式(36)计算:

$$V = 5\,320 \times w_1 - 2.8 \quad \dots\dots\dots (36)$$

式中:

w_1 —— 未加乙酸酐的高氯酸溶液中水的质量分数, %。

4.24.2 标定

称取 0.75 g 于 105 °C ~ 110 °C 的电烘箱中干燥至恒量的工作基准试剂邻苯二甲酸氢钾,置于干燥的锥形瓶中,加入 50 mL 乙酸(冰醋酸),温热溶解。加 3 滴结晶紫指示液(5 g/L),用配制的高氯酸溶液滴定至溶液由紫色变为蓝色(微带紫色)。同时做空白试验。

标定温度下高氯酸标准滴定溶液的浓度 $[c(\text{HClO}_4)]$,按式(37) 计算:

$$c(\text{HClO}_4) = \frac{m \times 1\,000}{(V_1 - V_2) \times M} \quad \dots\dots\dots (37)$$

式中:

m —— 邻苯二甲酸氢钾质量,单位为克(g);

V_1 —— 高氯酸溶液体积,单位为毫升(mL);

V_2 —— 空白试验消耗高氯酸溶液体积,单位为毫升(mL);

M —— 邻苯二甲酸氢钾的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol) $[M(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4)=204.22]$ 。

4.24.3 修正方法

使用时,高氯酸标准滴定溶液的温度应与标定时温度相同;若其温度差小于 4 °C 时,应按式(38)将高氯酸标准滴定溶液的浓度修正到使用温度下的浓度;若其温度差大于 4 °C 时,应重新标定。

1) 本方法控制高氯酸标准滴定溶液中的水的质量分数约为 0.05 %。

高氯酸标准滴定溶液修正后的浓度 $[c_1(\text{HClO}_4)]$,按式(38)计算:

$$c_1(\text{HClO}_4) = \frac{c}{1 + 0.001\,1 \times (t_1 - t)} \quad \dots\dots\dots (38)$$

式中:

- c —— 标定温度下高氯酸标准滴定溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
 t_1 —— 使用时高氯酸标准滴定溶液温度,单位为摄氏度($^{\circ}\text{C}$);
 t —— 标定时高氯酸标准滴定溶液温度,单位为摄氏度($^{\circ}\text{C}$);
 $0.001\,1$ —— 高氯酸标准滴定溶液每改变 $1\,^{\circ}\text{C}$ 时的体积膨胀系数,单位为每摄氏度($^{\circ}\text{C}^{-1}$)。

4.25 氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液 $[c(\text{KOH}) = 0.1\text{ mol/L}]$

4.25.1 配制

称取约 500 g 氢氧化钾,置于烧杯中,加约 420 mL 水溶解,冷却,移入聚乙烯容器中,放置。用塑料管量取 7 mL 上层清液,用乙醇(95%)稀释至 1 000 mL,密闭避光放置 2 d~4 d 至溶液清亮后,用塑料管虹吸上层清液至另一聚乙烯容器中(避光保存或用深色聚乙烯容器)。

4.25.2 标定

称取 0.75 g 于 $105\,^{\circ}\text{C} \sim 110\,^{\circ}\text{C}$ 电烘箱中干燥至恒量的工作基准试剂邻苯二甲酸氢钾,溶于 50 mL 无二氧化碳的水中,加 2 滴酚酞指示液(10 g/L),用配制的氢氧化钾-乙醇溶液滴定至溶液呈粉红色。同时做空白试验。

氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液的浓度 $[c(\text{KOH})]$,按式(39)计算:

$$c(\text{KOH}) = \frac{m \times 1\,000}{(V_1 - V_2) \times M} \quad \dots\dots\dots (39)$$

式中:

- m —— 邻苯二甲酸氢钾质量,单位为克(g);
 V_1 —— 氢氧化钾-乙醇溶液体积,单位为毫升(mL);
 V_2 —— 空白试验消耗氢氧化钾-乙醇溶液体积,单位为毫升(mL);
 M —— 邻苯二甲酸氢钾的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol) $[M(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4) = 204.22]$ 。

4.26 盐酸-乙醇标准滴定溶液 $[c(\text{HCl}) = 0.5\text{ mol/L}]$

4.26.1 配制

量取 45 mL 盐酸,用乙醇(95%)稀释至 1 000 mL,摇匀。

4.26.2 标定(临用前标定)

4.26.2.1 方法一

称取 0.95 g 于 $270\,^{\circ}\text{C} \sim 300\,^{\circ}\text{C}$ 高温炉中灼烧至恒量的工作基准试剂无水碳酸钠,溶于 50 mL 水中,加 10 滴溴甲酚绿-甲基红指示液,用配制的盐酸-乙醇溶液滴定至溶液由绿色变为暗红色,煮沸 2 min,加盖具钠石灰管的橡胶塞,冷却,继续滴定至溶液再呈暗红色。同时做空白试验。

盐酸-乙醇标准滴定溶液的浓度 $[c(\text{HCl})]$,按式(40)计算:

$$c(\text{HCl}) = \frac{m \times 1\,000}{(V_1 - V_2) \times M} \quad \dots\dots\dots (40)$$

式中:

- m —— 无水碳酸钠质量,单位为克(g);

V_1 —— 盐酸-乙醇溶液体积,单位为毫升(mL);

V_2 —— 空白试验消耗盐酸-乙醇溶液体积,单位为毫升(mL);

M —— 无水碳酸钠的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol) [$M(1/2 \text{ Na}_2\text{CO}_3) = 52.994$]。

4.26.2.2 方法二

量取 35.00 mL~40.00 mL 配制的盐酸-乙醇溶液,加 2 滴酚酞指示液(10 g/L),用氢氧化钠标准滴定溶液 [$c(\text{NaOH}) = 0.5 \text{ mol/L}$] 滴定至溶液呈粉红色。

盐酸-乙醇标准滴定溶液的浓度 [$c(\text{HCl})$],按式(41)计算:

$$c(\text{HCl}) = \frac{V_1 \times c_1}{V} \quad \dots\dots\dots (41)$$

式中:

V_1 —— 氢氧化钠标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

c_1 —— 氢氧化钠标准滴定溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V —— 盐酸-乙醇溶液体积,单位为毫升(mL)。

4.27 硫酸铁(Ⅲ)铵标准滴定溶液 { $c[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] = 0.1 \text{ mol/L}$ }

4.27.1 配制

称取 48 g 十二水合硫酸铁(Ⅲ)铵,加 500 mL 水,缓慢加入 50 mL 硫酸,加热溶解,冷却,稀释至 1 000 mL。

4.27.2 标定

量取 35.00 mL~40.00 mL 配制的硫酸铁(Ⅲ)铵溶液,加 10 mL 盐酸溶液(1+1),加热至近沸,滴加氯化亚锡溶液(400 g/L)至溶液无色,过量 1 滴~2 滴,冷却,加入 10 mL 氯化汞饱和溶液,摇匀,放置 2 min~3 min,加入 10 mL 硫磷混酸溶液(见 4.13.1.1),稀释至 100 mL,加 1 mL 二苯胺磺酸钠指示液(5 g/L),用重铬酸钾标准滴定溶液 [$c(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.1 \text{ mol/L}$] 滴定至溶液呈紫色,并保持 30 s。同时做空白试验。(收集废液,处理方法参见附录 E。)

硫酸铁(Ⅲ)铵标准滴定溶液的浓度 { $c[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ },按式(42)计算:

$$c[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] = \frac{(V_1 - V_0) \times c_1}{V} \quad \dots\dots\dots (42)$$

式中:

V_1 —— 重铬酸钾标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

V_0 —— 空白试验消耗重铬酸钾标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

c_1 —— 重铬酸钾标准滴定溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V —— 硫酸铁(Ⅲ)铵溶液体积,单位为毫升(mL)。

附 录 A
(规范性附录)

不同温度下标准滴定溶液体积的补正值

不同温度下标准滴定溶液体积的补正值,按表 A.1 计算。

表 A.1

单位为毫升每升

温度 ℃	水及 0.05 mol/L 以下的各种 水溶液	0.1 mol/L 及 0.2 mol/L 各种水 溶液	盐酸溶液 [$c(\text{HCl}) =$ 0.5 mol/L]	盐酸溶液 [$c(\text{HCl}) =$ 1 mol/L]	硫酸溶液 [$c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) =$ 0.5 mol/L]、 氢氧化钠溶液 [$c(\text{NaOH}) =$ 0.5 mol/L]	硫酸溶液 [$c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) =$ 1 mol/L]、 氢氧化钠溶液 [$c(\text{NaOH}) =$ 1 mol/L]	碳酸钠溶液 [$c(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3) =$ 1 mol/L]	氢氧化钾- 乙醇溶液 [$c(\text{KOH}) =$ 0.1 mol/L]
5	+1.38	+1.7	+1.9	+2.3	+2.4	+3.6	+3.3	
6	+1.38	+1.7	+1.9	+2.2	+2.3	+3.4	+3.2	
7	+1.36	+1.6	+1.8	+2.2	+2.2	+3.2	+3.0	
8	+1.33	+1.6	+1.8	+2.1	+2.2	+3.0	+2.8	
9	+1.29	+1.5	+1.7	+2.0	+2.1	+2.7	+2.6	
10	+1.23	+1.5	+1.6	+1.9	+2.0	+2.5	+2.4	+10.8
11	+1.17	+1.4	+1.5	+1.8	+1.8	+2.3	+2.2	+9.6
12	+1.10	+1.3	+1.4	+1.6	+1.7	+2.0	+2.0	+8.5
13	+0.99	+1.1	+1.2	+1.4	+1.5	+1.8	+1.8	+7.4
14	+0.88	+1.0	+1.1	+1.2	+1.3	+1.6	+1.5	+6.5
15	+0.77	+0.9	+0.9	+1.0	+1.1	+1.3	+1.3	+5.2
16	+0.64	+0.7	+0.8	+0.8	+0.9	+1.1	+1.1	+4.2
17	+0.50	+0.6	+0.6	+0.6	+0.7	+0.8	+0.8	+3.1
18	+0.34	+0.4	+0.4	+0.4	+0.5	+0.6	+0.6	+2.1
19	+0.18	+0.2	+0.2	+0.2	+0.2	+0.3	+0.3	+1.0
20	0.00	0.00	0.00	0.0	0.00	0.00	0.0	0.0
21	-0.18	-0.2	-0.2	-0.2	-0.2	-0.3	-0.3	-1.1
22	-0.38	-0.4	-0.4	-0.5	-0.5	-0.6	-0.6	-2.2
23	-0.58	-0.6	-0.7	-0.7	-0.8	-0.9	-0.9	-3.3
24	-0.80	-0.9	-0.9	-1.0	-1.0	-1.2	-1.2	-4.2
25	-1.03	-1.1	-1.1	-1.2	-1.3	-1.5	-1.5	-5.3
26	-1.26	-1.4	-1.4	-1.4	-1.5	-1.8	-1.8	-6.4
27	-1.51	-1.7	-1.7	-1.7	-1.8	-2.1	-2.1	-7.5
28	-1.76	-2.0	-2.0	-2.0	-2.1	-2.4	-2.4	-8.5
29	-2.01	-2.3	-2.3	-2.3	-2.4	-2.8	-2.8	-9.6

表 A.1 (续)

温度 ℃	水及 0.05 mol/L 以下的各种 水溶液	0.1 mol/L 及 0.2 mol/L 各种水 溶液	盐酸溶液 [$c(\text{HCl})=$ 0.5 mol/L]	盐酸溶液 [$c(\text{HCl})=$ 1 mol/L]	硫酸溶液 [$c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4)=$ 0.5 mol/L]、 氢氧化钠溶液 [$c(\text{NaOH})=$ 0.5 mol/L]	硫酸溶液 [$c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4)=$ 1 mol/L]、 氢氧化钠溶液 [$c(\text{NaOH})=$ 1 mol/L]	碳酸钠溶液 [$c(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3)=$ 1 mol/L]	氢氧化钾- 乙醇溶液 [$c(\text{KOH})=$ 0.1 mol/L]
30	—2.30	—2.5	—2.5	—2.6	—2.8	—3.2	—3.1	—10.6
31	—2.58	—2.7	—2.7	—2.9	—3.1	—3.5		—11.6
32	—2.86	—3.0	—3.0	—3.2	—3.4	—3.9		—12.6
33	—3.04	—3.2	—3.3	—3.5	—3.7	—4.2		—13.7
34	—3.47	—3.7	—3.6	—3.8	—4.1	—4.6		—14.8
35	—3.78	—4.0	—4.0	—4.1	—4.4	—5.0		—16.0
36	—4.10	—4.3	—4.3	—4.4	—4.7	—5.3		—17.0
注 1: 本表数值是以 20 ℃ 为标准温度以实测法测出。 注 2: 表中带有“+”“—”号的数值是以 20 ℃ 为分界。室温低于 20 ℃ 的补正值为“+”, 高于 20 ℃ 的补正值均为“—”。 注 3: 本表的用法: 如 1 L 硫酸溶液 [$c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4)=1 \text{ mol/L}$] 由 25 ℃ 换算为 20 ℃ 时, 其体积补正值为—1.5 mL, 故 40.00 mL 换算为 20 ℃ 时的体积为: $V_{20}=40.00-\frac{1.5}{1\ 000}\times 40.00=39.94(\text{mL})$								

附 录 B
(规范性附录)
滴定管容量测定方法

B.1 仪器

- B.1.1** 分析天平的感量为 0.1 mg,并符合 JJG 1036 的规定。
- B.1.2** 温度计分度值为 0.1 °C,并符合 JJG 130 的规定。
- B.1.3** 滴定管应符合 JJG 196—2006 规定。

B.2 测定步骤

- B.2.1** 将水提前置于天平室(室温 20 °C ± 5 °C)内,平衡至室温。
- B.2.2** 将清洗干净的滴定管垂直稳固地安装到检定架上,由滴定管流液口充水至最高标线以上约 5 mm处,缓慢地调零。
- B.2.3** 称量带盖轻体瓶质量 m_1 。
- B.2.4** 控制流速为 6 mL/min~8 mL/min,将液面调至被测分度线上,用上述轻体瓶接收流出液。
- B.2.5** 称量水和轻体瓶的质量 m_2 ,测量轻体瓶内水的温度。
- B.2.6** 滴定管在 20 °C 时的容量 V_{20} ,按式(B.1)计算:

$$V_{20} = (m_2 - m_1) \times K(t) \quad \dots\dots\dots (B.1)$$

式中:

- m_2 ——水和轻体瓶的质量,单位为克(g);
- m_1 ——轻体瓶质量,单位为克(g);
- $K(t)$ ——常用玻璃量器衡量法 $K(t)$ 值,单位为毫升每克(mL/g)(见 JJG 196—2006 中附录 B)。

- B.2.7** 平行测定 3 次,3 次测定数值的极差不大于 0.005 mL,取 3 次测定的平均值。

附录 C

(资料性附录)

部分标准滴定溶液的比较法

C.1 一般规定

在部分标准滴定溶液的比较时,需一人进行四平行试验,其测定结果相对极差不得大于相对重复性临界极差 $[CR_{0.95}(4)_r=0.15\%]$ 。两种方法测定结果的相对极差不得大于0.2%(保留5位有效数字进行比较),以标定结果为准。

C.2 氢氧化钠标准滴定溶液

量取35.00 mL~40.00 mL表C.1规定浓度的盐酸标准滴定溶液,加50 mL无二氧化碳的水及2滴酚酞指示液(10 g/L),用表C.1规定待比较浓度的氢氧化钠标准滴定溶液滴定,近终点时加热至80℃,继续滴定至溶液由无色变为粉红色。同时做空白试验。

表 C.1

氢氧化钠标准滴定溶液的浓度 $c(\text{NaOH})/(\text{mol/L})$	盐酸标准滴定溶液的浓度 $c(\text{HCl})/(\text{mol/L})$
1	1
0.5	0.5
0.1	0.1

氢氧化钠标准滴定溶液的浓度 $[c(\text{NaOH})]$,按式(C.1)计算:

$$c(\text{NaOH}) = \frac{V_1 \times c_1}{V - V_2} \quad \dots\dots\dots (\text{C.1})$$

式中:

V_1 ——盐酸标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

c_1 ——盐酸标准滴定溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——氢氧化钠标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验消耗氢氧化钠标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL)。

C.3 盐酸标准滴定溶液

量取35.00 mL~40.00 mL表C.2规定待比较浓度的盐酸标准滴定溶液,加50 mL无二氧化碳的水及2滴酚酞指示液(10 g/L),用表C.2规定浓度的氢氧化钠标准滴定溶液滴定,近终点时加热至80℃,继续滴定至溶液由无色变为粉红色。同时做空白试验。

表 C.2

盐酸标准滴定溶液的浓度 $c(\text{HCl})/(\text{mol/L})$	氢氧化钠标准滴定溶液的浓度 $c(\text{NaOH})/(\text{mol/L})$
1	1
0.5	0.5
0.1	0.1

盐酸标准滴定溶液的浓度 $[c(\text{HCl})]$,按式(C.2)计算:

$$c(\text{HCl}) = \frac{(V_1 - V_2) \times c_1}{V} \dots\dots\dots (\text{C.2})$$

式中:

V_1 ——氢氧化钠标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验消耗氢氧化钠标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

c_1 ——氢氧化钠标准滴定溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——盐酸标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL)。

C.4 硫酸标准滴定溶液

量取 35.00 mL~40.00 mL 表 C.3 规定待比较浓度的硫酸标准滴定溶液,加 50 mL 无二氧化碳的水及 2 滴酚酞指示液(10 g/L),用表 C.3 规定浓度的氢氧化钠标准滴定溶液滴定,近终点时加热至 80 ℃,继续滴定至溶液由无色变为粉红色。同时做空白试验。

表 C.3

硫酸标准滴定溶液的浓度 $c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4)/(\text{mol/L})$	氢氧化钠标准滴定溶液的浓度 $c(\text{NaOH})/(\text{mol/L})$
1	1
0.5	0.5
0.1	0.1

硫酸标准滴定溶液的浓度 $[c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4)]$,按式(C.3)计算:

$$c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{(V_1 - V_2) \times c_1}{V} \dots\dots\dots (\text{C.3})$$

式中:

V_1 ——氢氧化钠标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验消耗氢氧化钠标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

c_1 ——氢氧化钠标准滴定溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——硫酸标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL)。

C.5 硫代硫酸钠标准滴定溶液

量取 35.00 mL~40.00 mL 碘标准滴定溶液 $[c(1/2 \text{I}_2)=0.1 \text{mol/L}]$,置于碘量瓶中,加 150 mL 水(15 ℃~20 ℃),加 5 mL 盐酸标准滴定溶液 $[c(\text{HCl})=0.1 \text{mol/L}]$,用待比较的硫代硫酸钠标准滴定溶

液[$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1\text{ mol/L}$]滴定,近终点时加 2 mL 淀粉指示液(10 g/L),继续滴定至溶液由蓝色变为无色。

同时做水所消耗碘的空白试验:取 250 mL 水(15 °C~20 °C),加 5 mL 盐酸标准滴定溶液[$c(\text{HCl})=0.1\text{ mol/L}$],加 0.05 mL~0.20 mL 碘标准滴定溶液[$c(1/2\text{ I}_2)=0.1\text{ mol/L}$]及 2 mL 淀粉指示液(10 g/L),用硫代硫酸钠标准滴定溶液[$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1\text{ mol/L}$]滴定至溶液由蓝色变为无色。

硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度[$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$],按式(C.4)计算:

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{(V_1 - V_2) \times c_1}{V_3 - V_4} \dots\dots\dots (\text{C.4})$$

式中:

V_1 ——碘标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验中加入碘标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

c_1 ——碘标准滴定溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_3 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

V_4 ——空白试验消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL)。

C.6 碘标准滴定溶液

量取 35.00 mL~40.00 mL 待比较的碘标准滴定溶液[$c(1/2\text{ I}_2)=0.1\text{ mol/L}$],置于碘量瓶中,加 150 mL 水(15 °C~20 °C),加 5 mL 盐酸标准滴定溶液[$c(\text{HCl})=0.1\text{ mol/L}$],用硫代硫酸钠标准滴定溶液[$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1\text{ mol/L}$]滴定,近终点时加 2 mL 淀粉指示液(10 g/L),继续滴定至溶液蓝色消失。

同时做水所消耗碘的空白试验:取 250 mL 水(15 °C~20 °C),加 5 mL 盐酸标准滴定溶液[$c(\text{HCl})=0.1\text{ mol/L}$],加 0.05 mL~0.20 mL 待比较的碘标准滴定溶液[$c(1/2\text{ I}_2)=0.1\text{ mol/L}$]及 2 mL 淀粉指示液(10 g/L),用硫代硫酸钠标准滴定溶液[$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1\text{ mol/L}$]滴定至溶液蓝色消失。

碘标准滴定溶液的浓度[$c(1/2\text{ I}_2)$],按式(C.5)计算:

$$c(1/2\text{ I}_2) = \frac{(V_1 - V_2) \times c_1}{V_3 - V_4} \dots\dots\dots (\text{C.5})$$

式中:

V_1 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

c_1 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_3 ——碘标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_4 ——空白试验中加入碘标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL)。

C.7 高锰酸钾标准滴定溶液

量取 35.00 mL~40.00 mL 待比较高锰酸钾标准滴定溶液[$c(1/5\text{ KMnO}_4)=0.1\text{ mol/L}$],置于碘量瓶中,加 2g 碘化钾及 20 mL 硫酸溶液(20%),摇匀,于暗处放置 5 min。加 150 mL 水(15 °C~20 °C),用硫代硫酸钠标准滴定溶液[$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1\text{ mol/L}$]滴定,近终点时加 2 mL 淀粉指示液(10 g/L),继续滴定至溶液由蓝色变为无色。同时做空白试验。

高锰酸钾标准滴定溶液的浓度[$c(1/5\text{ KMnO}_4)$],按式(C.6)计算:

$$c(1/5\text{ KMnO}_4) = \frac{(V_1 - V_2) \times c_1}{V} \dots\dots\dots (\text{C.6})$$

式中:

V_1 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

c_1 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——高锰酸钾标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL)。

C.8 硫酸铈(或硫酸铈铵)标准滴定溶液

量取 35.00 mL~40.00 mL 待比较的硫酸铈标准滴定溶液 $\{c[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2]=0.1 \text{ mol/L}\}$,置于碘量瓶中,加 2g 碘化钾及 20 mL 硫酸溶液(20%),摇匀,于暗处放置 5 min。加 150 mL 水(15℃~20℃),用硫代硫酸钠标准滴定溶液 $[c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1 \text{ mol/L}]$ 滴定,近终点时加 2 mL 淀粉指示液(10 g/L),继续滴定至溶液蓝色消失。同时做空白试验。

硫酸铈(或硫酸铈铵)标准滴定溶液的浓度 $\{c[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2]\}$,按式(C.7)计算:

$$c[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = \frac{(V_1 - V_2) \times c_1}{V} \quad \dots\dots\dots (\text{C.7})$$

式中:

V_1 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

c_1 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——硫酸铈(或硫酸铈铵)标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL)。

C.9 硫氰酸钠(或硫氰酸钾或硫氰酸铵)标准滴定溶液

量取 35.00 mL~40.00 mL 硝酸银标准滴定溶液 $[c(\text{AgNO}_3)=0.1 \text{ mol/L}]$,加 70 mL 水、1 mL 硫酸铁(Ⅲ)铵指示液(80 g/L)及 10 mL 硝酸溶液(25%),在摇动下用待比较的硫氰酸钠(或硫氰酸钾或硫氰酸铵)标准滴定溶液 $[c(\text{NaSCN})=0.1 \text{ mol/L}]$ 滴定,终点前摇动至溶液完全清亮后,继续滴定至溶液所呈浅棕红色保持 30s。

硫氰酸钠(或硫氰酸钾或硫氰酸铵)标准滴定溶液的浓度 $[c(\text{NaSCN})]$,按式(C.8)计算:

$$c(\text{NaSCN}) = \frac{V_1 \times c_1}{V} \quad \dots\dots\dots (\text{C.8})$$

式中:

V_1 ——硝酸银标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

c_1 ——硝酸银标准滴定溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——硫氰酸钠标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL)。

C.10 硝酸银标准滴定溶液

量取 35.00 mL~40.00 mL 待比较的硝酸银标准滴定溶液 $[c(\text{AgNO}_3)=0.1 \text{ mol/L}]$,加 40 mL 水、1 mL 硝酸,以 216 型银电极作指示电极,217 型双盐桥饱和甘汞电极作参比电极,用硫氰酸钠(或硫氰酸钾或硫氰酸铵)标准滴定溶液 $[c(\text{NaSCN})=0.1 \text{ mol/L}]$ 滴定,并按 GB/T 9725—2007 中 6.2.2 的规定计算 V 。

硝酸银标准滴定溶液的浓度 $[c(\text{AgNO}_3)]$,按式(C.9)计算:

$$c(\text{AgNO}_3) = \frac{V_1 \times c_1}{V} \quad \dots\dots\dots (\text{C.9})$$

式中:

V_1 ——硫氰酸钠标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

c_1 ——硫氰酸钠标准滴定溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——硝酸银标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL)。

C.11 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液

量取 35.00 mL~40.00 mL 相应浓度的氯化锌标准滴定溶液,加 70 mL 水,用氨水溶液(10%)调节溶液 pH 至 7~8,加 10 mL 氨-氯化铵缓冲溶液甲(pH≈10)及 5 滴铬黑 T 指示液(5 g/L),用待比较的乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液滴定至溶液由紫色变为纯蓝色。同时做空白试验。

乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的浓度 $[c(\text{EDTA})]$,按式(C.10)计算:

$$c(\text{EDTA}) = \frac{V_1 \times c_1}{V_2 - V_3} \quad \dots\dots\dots (\text{C.10})$$

式中:

V_1 ——氯化锌标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

c_1 ——氯化锌标准滴定溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_2 ——乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

V_3 ——空白试验消耗乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL)。

C.12 氯化锌标准滴定溶液

量取 35.00 mL~40.00 mL 相应浓度的乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液,加 70 mL 水,加 10 mL 氨-氯化铵缓冲溶液甲(pH≈10),用待比较的氯化锌标准滴定溶液滴定,近终点时加 5 滴铬黑 T 指示液(5 g/L),继续滴定至溶液由蓝色变为紫红色。同时做空白试验。

氯化锌标准滴定溶液的浓度 $[c(\text{ZnCl}_2)]$,按式(C.11)计算:

$$c(\text{ZnCl}_2) = \frac{V_1 \times c_1}{V_2 - V_3} \quad \dots\dots\dots (\text{C.11})$$

式中:

V_1 ——乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

c_1 ——乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_2 ——氯化锌标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_3 ——空白试验消耗氯化锌标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL)。

附 录 D (资料性附录)

标准滴定溶液浓度的扩展不确定度评定

D.1 一般规定

首次制备标准滴定溶液时应进行测量不确定度的评定,日常制备不必每次评定,但当条件(如人员、计量器具、环境等)改变时,应重新进行测量不确定度的评定。

D.2 标准滴定溶液的标定方法

D.2.1 第一种方式

用工作基准试剂标定标准滴定溶液的浓度。包括氢氧化钠、盐酸、硫酸、硫代硫酸钠、碘、高锰酸钾、硫酸铁(Ⅱ)铵、硫酸铈、乙二胺四乙酸二钠[$c(\text{EDTA})=0.1\text{ mol/L}$ 、 0.05 mol/L]、氯化锌、氯化镁、硫氰酸钠、硝酸银、硝酸汞、亚硝酸钠、高氯酸、氢氧化钾-乙醇、盐酸-乙醇共 18 种标准滴定溶液。

本标准规定使用工作基准试剂(其质量分数按 100% 计)标定标准滴定溶液的浓度。当对标准滴定溶液浓度的准确度有更高要求时,可用二级纯度标准物质或定值标准物质代替工作基准试剂进行标定,并在计算标准滴定溶液浓度时,将其质量分数代入计算式中。

标准滴定溶液的浓度(c),按式(D.1)计算:

$$c = \frac{m \times w \times 1\,000}{(V_1 - V_2) \times M} \quad \dots\dots\dots (\text{D.1})$$

式中:

m ——工作基准试剂的质量,单位为克(g);

w ——工作基准试剂的质量分数,%;

V_1 ——被标定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验被标定溶液的体积,单位为毫升(mL);

M ——工作基准试剂的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

D.2.2 第二种方式

用标准滴定溶液标定标准滴定溶液的浓度。包括碳酸钠、重铬酸钾、溴、溴酸钾、碘、碘酸钾、草酸(或草酸钠)、硫酸铁(Ⅱ)铵、硝酸铅、氯化钠、硫氰酸钠、盐酸-乙醇、硫酸铁(Ⅲ)铵共 13 种标准滴定溶液。

标准滴定溶液的浓度(c),按式(D.2)计算:

$$c = \frac{(V_1 - V_2) \times c_1}{V} \quad \dots\dots\dots (\text{D.2})$$

式中:

V_1 ——标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验消耗标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

c_1 ——标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——被标定标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL)。

D.2.3 第三种方式

将工作基准试剂溶解、定容、量取后标定标准滴定溶液的浓度。包括：乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液 $[c(\text{EDTA})=0.02\text{ mol/L}]$ 。

标准滴定溶液的浓度(c)，按式(D.3)计算：

$$c = \frac{\left(\frac{m}{V_3}\right) \times V_4 \times w \times 1\,000}{(V_1 - V_2) \times M} \dots\dots\dots (\text{D.3})$$

式中：

- m —— 工作基准试剂的质量，单位为克(g)；
- V_3 —— 工作基准试剂溶液的体积，单位为毫升(mL)；
- V_4 —— 量取工作基准试剂溶液的体积，单位为毫升(mL)；
- w —— 工作基准试剂的质量分数，%；
- V_1 —— 被标定溶液的体积，单位为毫升(mL)；
- V_2 —— 空白试验被标定溶液的体积，单位为毫升(mL)；
- M —— 工作基准试剂的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)。

D.2.4 第四种方式

用工作基准试剂直接制备标准滴定溶液。包括碳酸钠、重铬酸钾、碘酸钾、草酸钠、氯化锌、氯化钠共6种标准滴定溶液。

标准滴定溶液的浓度(c)，按式(D.4)计算：

$$c = \frac{m \times w \times 1\,000}{V \times M} \dots\dots\dots (\text{D.4})$$

式中：

- m —— 工作基准试剂的质量，单位为克(g)；
- w —— 工作基准试剂的质量分数，%；
- V —— 标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；
- M —— 工作基准试剂的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)。

D.3 用工作基准试剂标定标准滴定溶液浓度的测量不确定度评定

D.3.1 标准滴定溶液浓度的相对标准不确定度分量的A类评定

D.3.1.1 由方法的相对重复性临界极差评定 $[u_{\text{Arel}}(c)]$

按式(D.5)计算：

$$u_{\text{Arel}}(c) = \frac{CR_{0.95}(n)_r}{\sqrt{n} \times f(n)} \dots\dots\dots (\text{D.5})$$

式中：

- $CR_{0.95}(n)_r$ —— 标定结果的相对重复性临界极差，%；
- n —— 标定次数；
- $f(n)$ —— 临界极差系数(见 GB/T 6379.6—2009 中表1)。

D.3.1.2 用实验数据标准偏差评定 $[u_{\text{Arel}}(c)]$

按式(D.6)计算：

$$u_{\text{Arel}}(c) = \frac{s(c)}{\sqrt{n} \times c} \dots\dots\dots (D.6)$$

式中:

$s(c)$ ——标定标准滴定溶液浓度的标准偏差,单位为摩尔每升(mol/L);

n ——标定次数;

c ——标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L)。

D.3.2 标准滴定溶液浓度的合成相对标准不确定度分量的 B 类评定 [$u_{\text{cBrel}}(c)$]

按式(D.7)计算:

$$u_{\text{cBrel}}(c) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(m) + u_{\text{crel}}^2(w) + u_{\text{crel}}^2(V_1 - V_2) + u_{\text{crel}}^2(M) + u_{\text{rel}}^2(r)} \dots\dots (D.7)$$

式中:

$u_{\text{rel}}(m)$ ——工作基准试剂质量的相对标准不确定度分量;

$u_{\text{crel}}(w)$ ——工作基准试剂质量分数的合成相对标准不确定度分量;

$u_{\text{crel}}(V_1 - V_2)$ ——被标定溶液体积与空白试验被标定溶液体积差的合成相对标准不确定度分量;

$u_{\text{crel}}(M)$ ——工作基准试剂摩尔质量的合成相对标准不确定度分量;

$u_{\text{rel}}(r)$ ——被标定溶液浓度修约的相对标准不确定度分量。

D.3.2.1 工作基准试剂质量的相对标准不确定度分量 [$u_{\text{rel}}(m)$]

按式(D.8)计算:

$$u_{\text{rel}}(m) = \frac{a}{k \times m} \dots\dots\dots (D.8)$$

式中:

a ——电子天平的最大允许误差,单位为克(g);

k ——包含因子,按均匀分布, $k = \sqrt{3}$;

m ——工作基准试剂的质量,单位为克(g)。

D.3.2.2 工作基准试剂质量分数的合成相对标准不确定度分量 [$u_{\text{crel}}(w)$]

按式(D.9)计算:

$$u_{\text{crel}}(w) = \frac{\sqrt{\left(\frac{U}{k}\right)^2 + \left(\frac{a}{k_1}\right)^2}}{w} \dots\dots\dots (D.9)$$

式中:

U ——工作基准试剂质量分数的扩展不确定度, %;

k ——包含因子(一般情况下, $k = 2$);

a ——工作基准试剂质量分数范围的半宽, %;

k_1 ——包含因子,按均匀分布, $k_1 = \sqrt{3}$;

w ——工作基准试剂的质量分数, %。

D.3.2.3 被标定溶液体积与空白试验被标定溶液体积差的合成相对标准不确定度分量 [$u_{\text{crel}}(V_1 - V_2)$]

按式(D.10)计算:

$$u_{\text{crel}}(V_1 - V_2) = \frac{\sqrt{u^2(V_1) + u^2(V_2)}}{V_1 - V_2} \dots\dots\dots (D.10)$$

式中：

$u(V_1)$ ——被标定溶液体积的标准不确定度分量，单位为毫升(mL)；

$u(V_2)$ ——空白试验被标定溶液体积的标准不确定度分量，单位为毫升(mL)；

V_1 ——被标定溶液体积，单位为毫升(mL)；

V_2 ——空白试验被标定溶液体积，单位为毫升(mL)。

由于空白试验体积很小，其标准不确定度分量可以忽略不计，则被标定溶液体积与空白试验被标定溶液体积差的合成相对标准不确定度分量 $[u_{\text{crel}}(V_1 - V_2)]$ ，按式(D.11)计算：

$$u_{\text{crel}}(V_1 - V_2) = \frac{\sqrt{u_1^2(V) + u_{2c}^2(V) + u_{3c}^2(V)}}{V_1 - V_2} \quad \text{..... (D.11)}$$

式中：

$u_1(V)$ ——滴定管容量引入的标准不确定度分量，单位为毫升(mL)；

$u_{2c}(V)$ ——内插法确定被标定溶液体积引入的合成标准不确定度分量，单位为毫升(mL)；

$u_{3c}(V)$ ——温度补正值修约引入的合成标准不确定度分量，单位为毫升(mL)；

V_1 ——被标定溶液体积，单位为毫升(mL)；

V_2 ——空白试验被标定溶液体积，单位为毫升(mL)。

D.3.2.3.1 滴定管容量引入的标准不确定度分量 $[u_1(V)]$

按式(D.12)计算：

$$u_1(V) = \frac{U}{k} \quad \text{..... (D.12)}$$

式中：

U ——滴定管容量的扩展不确定度(评定方法参见附录F)，单位为毫升(mL)；

k ——包含因子(一般情况下， $k=2$)。

D.3.2.3.2 内插法确定被标定溶液体积引入的合成标准不确定度分量 $[u_{2c}(V)]$

按式(D.13)计算：

$$u_{2c}(V) = \sqrt{\left(\frac{a_1}{k_1}\right)^2 + \left(\frac{a_2}{k_2}\right)^2} \quad \text{..... (D.13)}$$

式中：

a_1 ——大于和小于被标定溶液体积两校正点校正值差的一半，单位为毫升(mL)；

k_1 ——按三角分布， $k=\sqrt{6}$ ；

a_2 ——内插法确定被标定溶液体积修约的半宽，单位为毫升(mL)；

k_2 ——按均匀分布， $k=\sqrt{3}$ 。

D.3.2.3.3 温度补正值修约引入的合成标准不确定度分量 $[u_{3c}(V)]$

按式(D.14)计算：

$$u_{3c}(V) = \sqrt{\left(\frac{a \times V_1}{k \times 1\,000}\right)^2 + \frac{a_1}{k}} \quad \text{..... (D.14)}$$

式中：

a ——标准中温度补正值修约的半宽，单位为毫升每升(mL/L)；

V_1 ——被标定溶液体积，单位为毫升(mL)；

a_1 ——温度补正计算值修约的半宽，单位为毫升每升(mL/L)；

k ——包含因子,按均匀分布, $k=\sqrt{3}$ 。

D.3.2.4 工作基准试剂摩尔质量的合成相对标准不确定度分量 $[u_{\text{rel}}(M)]$

按式(D.15)计算:

$$u_{\text{rel}}(M) = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n q_i \times u^2(A_i) + \left(\frac{a}{k}\right)^2}}{M} \dots\dots\dots (\text{D.15})$$

式中:

n ——工作基准试剂分子中原子的种类数;

q_i ——工作基准试剂分子中某元素的原子数;

$u(A_i)$ ——工作基准试剂分子中各组成元素摩尔质量标准不确定度引入的标准不确定度分量,单位为克每摩尔(g/mol);

a ——工作基准试剂摩尔质量修约的半宽,单位为克每摩尔(g/mol);

k ——包含因子,按均匀分布, $k=\sqrt{3}$;

M ——工作基准试剂摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

D.3.2.5 标准滴定溶液浓度修约引入的相对标准不确定度分量 $[u_{\text{rel}}(r)]$

按式(D.16)计算:

$$u_{\text{rel}}(r) = \frac{a}{k \times c} \dots\dots\dots (\text{D.16})$$

式中:

a ——标准滴定溶液浓度修约的半宽,单位为摩尔每升(mol/L);

k ——包含因子,按均匀分布, $k=\sqrt{3}$;

c ——标准滴定溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L)。

将上述计算结果 $u_{\text{rel}}(m)$ 、 $u_{\text{rel}}(w)$ 、 $u_{\text{rel}}(V_1 - V_2)$ 、 $u_{\text{rel}}(M)$ 、 $u_{\text{rel}}(r)$ 代入式(D.7),得到标准滴定溶液浓度的合成相对标准不确定度分量的 B 类评定。

D.3.3 标准滴定溶液浓度的合成标准不确定度 $[u_c(c)]$

按式(D.17)计算:

$$u_c(c) = c \times \sqrt{u_{\text{Arel}}^2(c) + u_{\text{cBrel}}^2(c)} \dots\dots\dots (\text{D.17})$$

式中:

c ——标准滴定溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

$u_{\text{Arel}}(c)$ ——标准滴定溶液浓度的相对标准不确定度分量的 A 类评定;

$u_{\text{cBrel}}(c)$ ——标准滴定溶液浓度的合成相对标准不确定度分量的 B 类评定。

D.3.4 标准滴定溶液浓度的扩展不确定度 $[U(c)]$

按式(D.18)计算:

$$U(c) = k \times u_c(c) \dots\dots\dots (\text{D.18})$$

式中:

k ——包含因子(一般情况下, $k=2$);

$u_c(c)$ ——标准滴定溶液浓度的合成标准不确定度,单位为摩尔每升(mol/L)。

D.3.5 标准滴定溶液浓度报告的表示

按式(D.19):

$$c_1 = c \pm U(c); k = 2 \quad \dots\dots\dots (D.19)$$

示例:

a) $c_1 = (0.100\ 0 \pm 0.000\ 2) \text{ mol/L}; k = 2$;

b) $c_1 = 0.100\ 0 \text{ mol/L}, U = 0.000\ 2 \text{ mol/L}; k = 2$ 。

以上两种表示方法任选其一。

D.4 其他三种方式的测量不确定度的评定

参考第一种方式的标准滴定溶液浓度的测量不确定度评定,可进行第二种方式、第三种方式、第四种方式标准滴定溶液浓度的测量不确定度的评定。

附 录 E
(资料性附录)
含汞废液的处理方法

E.1 方法提要

在碱性介质中,加过量的硫化钠将汞沉淀,用过氧化氢氧化过量的硫化钠,防止汞以多硫化物的形式溶解。

E.2 处理步骤

将废液收集于约 5 L 的容器中,当废液达约 4 L 时,依次加入 40 mL 氢氧化钠溶液(400 g/L),10 g 硫化钠($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$),摇匀。10 min 后缓慢加入 40 mL“30%过氧化氢”,充分混合,放置 24 h 后,将上部清液排入废水中,沉淀物转入另一容器内,由有资质的专业机构进行汞的回收。

上述操作中可用工业级化学品进行处理。

附录 F

(资料性附录)

玻璃量器容量的扩展不确定度评定

F.1 玻璃量器容量的测定方法

按 JJG 196—2006 中 7.3.5.1 的规定测定。玻璃量器在标准温度 20 ℃ 时的容量 (V_{20})，按式 (F.1) 计算：

$$V_{20} = m \times K(t) \quad \dots\dots\dots (F.1)$$

式中：

m ——被检玻璃量器内所能容纳水的表观质量，单位为克(g)；

$K(t)$ ——常用玻璃量器衡量法 $K(t)$ 值，单位为毫升每克(mL/g)。

F.2 玻璃量器容量的扩展不确定度评定

F.2.1 玻璃量器在标准温度 20 ℃ 时容量的相对标准不确定度分量的 A 类评定

玻璃量器在标准温度 20 ℃ 时容量 A 类相对标准不确定度分量 [$u_{\text{Arel}}(V_{20})$]，按式 (F.2) 计算：

$$u_{\text{Arel}}(V_{20}) = \frac{s_{\text{rel}}}{\sqrt{n}} \quad \dots\dots\dots (F.2)$$

式中：

s_{rel} ——玻璃量器容量的相对标准偏差；

n ——同一容量检定次数。

F.2.2 玻璃量器在标准温度 20 ℃ 时的容量合成相对标准不确定度分量的 B 类评定

衡量法校准玻璃量器在标准温度 20 ℃ 时容量引入的合成相对标准不确定度分量 [$u_{\text{cBrel}}(V_{20})$]，按式 (F.3) 计算：

$$u_{\text{cBrel}}(V_{20}) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(m) + u_{\text{rel}}^2[K(t)] + u_{\text{rel}}^2(t) + u_{\text{rel}}^2(r)} \quad \dots\dots\dots (F.3)$$

式中：

$u_{\text{rel}}(m)$ ——被检玻璃量器内所能容纳水的表观质量的相对标准不确定度分量；

$u_{\text{rel}}[K(t)]$ ——玻璃量器衡量法 $K(t)$ 值修约引入的相对标准不确定度分量；

$u_{\text{rel}}(t)$ ——纯水温度引入的相对标准不确定度分量；

$u_{\text{rel}}(r)$ ——玻璃量器容量修约引入的相对标准不确定度分量。

F.2.2.1 被检玻璃量器内所能容纳水的表观质量的相对标准不确定度分量 [$u_{\text{rel}}(m)$]

按式 (F.4) 计算：

$$u_{\text{rel}}(m) = \frac{a}{k \times m} \quad \dots\dots\dots (F.4)$$

式中：

a ——电子天平的最大允许误差，单位为克(g)；

k ——包含因子,按均匀分布, $k = \sqrt{3}$;

m ——被检玻璃量器内所能容纳水的表观质量, g。

F.2.2.2 常用玻璃量器衡量法 $K(t)$ 值修约引入的相对标准不确定度分量 $\{u_{\text{rel}}[K(t)]\}$

按式(F.5)计算:

$$u_{\text{rel}}[K(t)] = \frac{a}{k \times K(t)} \quad \dots\dots\dots (\text{F.5})$$

式中:

a ——常用玻璃量器衡量法 $K(t)$ 值修约的半宽,单位为毫升每克(mL/g);

k ——包含因子,按均匀分布, $k = \sqrt{3}$;

$K(t)$ ——常用玻璃量器衡量法 $K(t)$ 值,单位为毫升每克(mL/g)。

F.2.2.3 纯水温度引入的相对标准不确定度分量 $[u_{\text{rel}}(t)]$

按式(F.6)计算:

$$u_{\text{rel}}(t) = \frac{a}{k \times K(t)} \quad \dots\dots\dots (\text{F.6})$$

式中:

a ——纯水温度相差 0.1 °C 时 $K(t)$ 值;

k ——包含因子,按均匀分布, $k = \sqrt{3}$;

$K(t)$ ——常用玻璃量器衡量法 $K(t)$ 值,单位为毫升每克(mL/g)。

F.2.2.4 玻璃量器容量修约引入的相对标准不确定度分量 $[u_{\text{rel}}(r)]$

按式(F.7)计算:

$$u_{\text{rel}}(r) = \frac{a}{k \times V_{20}} \quad \dots\dots\dots (\text{F.7})$$

式中:

a ——玻璃量器在标准温度 20 °C 时容量修约的半宽,单位为毫升(mL);

k ——包含因子,按均匀分布, $k = \sqrt{3}$;

V_{20} ——玻璃量器在标准温度 20 °C 时的容量,单位为毫升(mL)。

F.2.3 玻璃量器在标准温度 20 °C 时容量的合成标准不确定度 $[u_{\text{c}}(V_{20})]$

按式(F.8)计算:

$$u_{\text{c}}(V_{20}) = V_{20} \times \sqrt{u_{\text{Arel}}^2(V_{20}) + u_{\text{cBrel}}^2(V_{20})} \quad \dots\dots\dots (\text{F.8})$$

式中:

V_{20} ——玻璃量器在标准温度 20 °C 时的容量,单位为毫升(mL);

$u_{\text{Arel}}(V_{20})$ ——玻璃量器在标准温度 20 °C 时容量的相对标准不确定度分量的 A 类评定;

$u_{\text{cBrel}}(V_{20})$ ——玻璃量器在标准温度 20 °C 时容量的合成相对标准不确定度分量的 B 类评定。

F.2.4 玻璃量器在标准温度 20 °C 时容量的扩展不确定度 $[U(V_{20})]$

按式(F.9)计算:

$$U(V_{20}) = k \times u_{\text{c}}(V_{20}) \quad \dots\dots\dots (\text{F.9})$$

式中：

k ——包含因子(一般情况下, $k=2$)；

$u_c(V_{20})$ ——玻璃量器在标准温度 20 ℃时容量的合成标准不确定度,单位为毫升(mL)。

F.2.5 玻璃量器容量报告的表示

按式(F.10)：

$$v_{20} = V_{20} \pm U(V_{20}); k = 2 \quad \dots\dots\dots (F.10)$$

示例：

a) $v_{20} = (35.03 \pm 0.01) \text{ mL}; k = 2$ ；

b) $v_{20} = 35.03 \text{ mL}, U = 0.01 \text{ mL}; k = 2$ 。

以上两种表示方法任选其一。

F.3 说明

本评定适用于进行滴定管、单标线吸管、单标线容量瓶的测量不确定度计算。

本评定列出的测量不确定度分量,有些可以忽略不计,但应验算后确定。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准

化学试剂

标准滴定溶液的制备

GB/T 601—2016

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址: www.spc.org.cn

服务热线: 400-168-0010

2016年11月第一版

*

书号: 155066 · 1-54946

版权专有 侵权必究



GB/T 601—2016