

ICS 71.060.01;71.060.99
G 10
备案号:10941~10943—2002

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 3696.1~3696.3—2002

无机化工产品

化学分析用标准滴定溶液、杂质标准 溶液和制剂及制品的制备

2002-09-28 发布

2003-06-01 实施

中华人民共和国国家经济贸易委员会 发布

备案号：10941—2002

HG/T 3696. 1—2002

目 次

前言..... 3

1 范围 5

2 引用标准 5

3 一般规定 5

4 标准滴定溶液的配制与标定 5

4.1 氢氧化钠标准滴定溶液 5

4.2 盐酸标准滴定溶液 6

4.3 硫酸标准滴定溶液 7

4.4 碳酸钠标准滴定溶液 7

4.5 重铬酸钾标准滴定溶液 8

4.6 硫代硫酸钠标准滴定溶液 9

4.7 溴标准滴定溶液 9

4.8 溴酸钾标准滴定溶液..... 10

4.9 碘标准滴定溶液..... 10

4.10 碘酸钾标准滴定溶液 10

4.11 草酸标准滴定溶液 11

4.12 高锰酸钾标准滴定溶液 11

4.13 硫酸亚铁铵标准滴定溶液 12

4.14 硫酸铈(或硫酸铈铵)标准滴定溶液 12

4.15 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液 13

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 14

4.18 硝酸铅标准滴定溶液 15

4.19 硫酸铜标准滴定溶液 15

4.20 硝酸银标准滴定溶液 15

4.21 氯化钠标准滴定溶液 16

4.22 硫氰酸钠(或硫氰酸钾或硫氰酸铵)标准滴定溶液 16

4.23 亚硝酸钠标准滴定溶液 17

4.24 高氯酸标准滴定溶液 18

4.25 硝酸汞标准滴定溶液 18

附录 A(标准的附录) 用工作基准试剂直接配制的标准滴定溶液 20

附录 B(标准的附录) 不同标准溶液浓度的温度补正值 21

附录 C(提示的附录) 部分标准滴定溶液的对照方法 22

附录 D(提示的附录) 电位滴定终点的确定方法及数据记录示例 25

附录 E(提示的附录) 含汞废液的处理方法 26

备案号: 10941—2002

HG/T 3696. 1—2002

前 言

本标准是非等效采用美国材料试验协会标准 ASTM E 200—1997《化学分析常用标准和试剂溶液的配制、标定和贮存》中标准滴定溶液的配制、标定和贮存的有关内容而制定的。

本标准与 ASTM E 200—1997 相比有如下差异:

——增设了碳酸钠、溴、溴酸钾、碘酸钾、草酸、硫酸亚铁铵、氯化锌、氯化镁(或硫酸镁)、硝酸铅、硫酸铜、氯化钠、亚硝酸钠、硝酸汞等标准滴定溶液。

——增加了附录 A(标准的附录) 用工作基准试剂直接配制的标准滴定溶液。

——增加了附录 B(标准的附录) 不同标准溶液浓度的温度修正值(以 mL/L 计)。

——增加了附录 C(提示的附录) 部分标准滴定溶液的对照方法。

——增加了附录 D(提示的附录) 电位滴定终点的确定方法及数据记录示例。

——增加了附录 E(提示的附录) 含汞废液的处理方法。

本标准的附录 A 和附录 B 是标准的附录,附录 C、附录 D 和附录 E 是提示的附录。

本标准由原国家石油和化学工业局政策法规司提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会无机化工分会技术归口。

本标准起草单位:天津化工研究设计院、天津出入境检验检疫局、上海出入境检验检疫局、山东出入境检验检疫局、湖南化学试剂总厂、重庆民丰农化股份有限公司。

本标准参加起草单位:山东大成农药股份有限公司。

本标准主要起草人:陆思伟、刘沼从、辜宜兴、胥成民、张萍、赵祖亮、尹兆武、都健。

本标准首次发布。

本标准委托全国化学标准化技术委员会无机化工分会负责解释。

中华人民共和国化工行业标准

无机化工产品 化学分析用标准滴定溶液的制备

HG/T 3696.1—2002

Inorganic chemical products

Preparations of standard volumetric solutions for chemical analysis

1 范围

本标准规定了无机化工产品化学分析用标准滴定溶液的配制和标定方法。

本标准适用于制备准确浓度的标准滴定溶液,应用于滴定法测定无机化工产品的主含量及杂质含量,也可供其他的化工产品标准选用。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 1250—1989 极限数值的表示方法和判定方法

GB/T 6682—1992 分析实验室用水规格和试验方法(eqv ISO 3696:1987)

HG/T 3696.3—2002 无机化工产品 化学分析用试剂及制品的制备

3 一般规定

3.1 本标准中所用的水,在没有注明其他要求时,应符合 GB/T 6682 中三级水的规格。

3.2 本标准中所用试剂的纯度应在分析纯以上。

3.3 工作中所用分析天平、砝码、滴定管、容量瓶及移液管均需定期校正。

3.4 本标准中标定时所用的基准试剂为容量分析工作基准试剂,制备标准滴定溶液时所用的试剂为分析纯以上试剂。

3.5 本标准中所制备的标准滴定溶液的浓度均指 20℃ 时的浓度。在标定和使用时,如温度有差异,应按附录 B(标准的附录)进行补正。

3.6 标定标准滴定溶液浓度时,需由两人同时作三平行。每人三平行测定结果的相对极差与平均值之比不得大于 0.2%,两人测定结果平均值之差不得大于 0.2%。结果取平均值,浓度值取四位有效数字。

3.7 制备的标准滴定溶液浓度与规定浓度相对误差不得大于 5%。

3.8 配制浓度等于或低于 0.02 mol/L 标准滴定溶液时,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,必要时重新标定。

3.9 碘量法反应时,溶液的温度不能过高,一般在 15~20℃ 之间进行滴定。

3.10 无机化工产品分析用标准滴定溶液在常温(15~25℃)下保存时间一般不得超过两个月。

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

中华人民共和国国家经济贸易委员会 2002-09-28 批准

2003-06-01 实施

4.1.1 配制

称取 500 g 氢氧化钠,溶于 500 mL 水中,摇匀,注入聚乙烯容器中,密闭放置至溶液清亮。用塑料管虹吸取按表 1 规定体积的上层清液于聚乙烯容器中,注入 1 000 mL 无二氧化碳的水中,摇匀。

表 1

拟配制氢氧化钠标准滴定溶液的浓度[$c(\text{NaOH})$] mol/L	配制 1 000 mL 溶液所需 氢氧化钠饱和溶液的体积 mL	标定时所需基准邻 苯二甲酸氢钾的质量 g	溶解基准邻苯二甲酸氢钾所用 无二氧化碳的水的体积 mL
1	52	6	80
0.5	26	3	80
0.1	5.2	0.6	50

4.1.2 标定

4.1.2.1 测定方法

称取按表 1 规定量的于 105~110℃ 烘至恒重的基准邻苯二甲酸氢钾(精确至 0.000 1 g),溶于规定体积的无二氧化碳的水中,加 10 g/L 酚酞指示液 2 滴,用配制好的氢氧化钠标准滴定溶液滴定至溶液呈粉红色。同时作空白试验。

4.1.2.2 计算

氢氧化钠标准滴定溶液的浓度按式(1)计算:

$$c(\text{NaOH}) = \frac{m}{(V_1 - V_2) \times 0.2042} \dots\dots\dots (1)$$

式中: $c(\text{NaOH})$ ——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度, mol/L;
 V_1 ——滴定时消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积, mL;
 V_2 ——空白试验时消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积, mL;
 m ——称取基准邻苯二甲酸氢钾的质量, g;
0.2042——与 1.00 mL 氢氧化钠标准滴定溶液[$c(\text{NaOH}) = 1.000 \text{ mol/L}$]相当的以克表示的邻苯二甲酸氢钾的质量。

4.2 盐酸标准滴定溶液

4.2.1 配制

移取按表 2 规定体积的盐酸,注入 1 000 mL 水中,摇匀。

表 2

拟配制盐酸标准滴定溶液的浓度[$c(\text{HCl})$] mol/L	配制 1 000 mL 溶液 所需盐酸的体积 mL	标定所需基准无水 碳酸钠的质量 g
1	90	1.6
0.5	45	0.8
0.1	9	0.2

4.2.2 标定

4.2.2.1 测定方法

称取按表 2 规定量的于 270~300℃ 灼烧至恒重的基准无水碳酸钠(精确至 0.000 1 g),溶于 50 mL 水中,加 10 滴溴甲酚绿-甲基红混合指示液,用配制好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,冷却后继续滴定至溶液再呈暗红色。同时作空白试验。

4.2.2.2 计算

盐酸标准滴定溶液浓度按式(2)计算:

$$c(\text{HCl}) = \frac{m}{(V_1 - V_2) \times 0.05299} \quad (2)$$

式中: $c(\text{HCl})$ ——盐酸标准滴定溶液浓度, mol/L;

V_1 ——滴定时消耗盐酸标准滴定溶液的体积, mL;

V_2 ——空白试验时消耗盐酸标准滴定溶液的体积, mL;

m ——称取基准无水碳酸钠的质量, g;

0.05299——与 1.00 mL 盐酸标准滴定溶液 [$c(\text{HCl}) = 1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的无水碳酸钠的质量。

4.3 硫酸标准滴定溶液

4.3.1 配制

移取按表 3 规定体积的硫酸,在不断搅拌下缓缓注入 1 000 mL 水中,冷却,摇匀。

表 3

拟配制硫酸标准滴定溶液的 浓度 [$c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)$] mol/L	配制 1 000 mL 溶液 所需硫酸的体积 mL	标定所需基准无 水碳酸钠的质量 g
1	30	1.6
0.5	15	0.8
0.1	3	0.2

4.3.2 标定

4.3.2.1 测定方法

称取按表 3 规定量的于 270~300℃灼烧至恒重的基准无水碳酸钠(精确至 0.000 1 g),溶于 50 mL 水中,加 10 滴溴甲酚绿-甲基红混合指示液,用配制好的硫酸标准滴定溶液滴定至溶液由绿色变为暗红色。煮沸 2 min,冷却后继续滴定至溶液再呈暗红色。同时作空白试验。

4.3.2.2 计算

硫酸标准滴定溶液浓度按式(3)计算:

$$c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m}{(V_1 - V_2) \times 0.05299} \quad (3)$$

式中: $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)$ ——硫酸标准滴定溶液的浓度, mol/L;

V_1 ——滴定时消耗硫酸标准滴定溶液的体积, mL;

V_2 ——空白试验时消耗硫酸标准滴定溶液的体积, mL;

m ——称取基准无水碳酸钠的质量, g;

0.05299——与 1.00 mL 硫酸标准滴定溶液 [$c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的无水碳酸钠的质量。

4.4 碳酸钠标准滴定溶液

4.4.1 配制

称取按表 4 规定量的无水碳酸钠,溶于 1 000 mL 水中,摇匀。

表 4

拟配制碳酸钠标准滴定溶液的浓度 $[c(1/2Na_2CO_3)]$ mol/L	标定时所需盐酸标准滴定溶液的浓度 mol/L	配制 1 000 mL 溶液时所需无水碳酸钠的质量 g	溶解无水碳酸钠所用无二氧化碳水的体积 mL
1	1	53	50
0.1	0.1	5.3	20

4.4.2 标定

4.4.2.1 测定方法

移取 30.00~35.00 mL 配制好的碳酸钠标准滴定溶液,加按表 4 规定体积的水,加 10 滴溴甲酚绿-甲基红混合指示液,用规定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,冷却后继续滴定至溶液再呈暗红色。同时作空白试验。

4.4.2.2 计算

碳酸钠标准滴定溶液的浓度按式(4)计算:

$$c(1/2Na_2CO_3) = \frac{(V_1 - V_2)c_1}{V} \dots\dots\dots (4)$$

式中: $c(1/2Na_2CO_3)$ ——碳酸钠标准滴定溶液的浓度, mol/L;
 c_1 ——盐酸标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;
 V_1 ——滴定时消耗盐酸标准滴定溶液的体积, mL;
 V_2 ——空白试验时消耗盐酸滴定溶液标准的体积, mL;
 V ——标定所移取的碳酸钠溶液的体积, mL。

4.5 重铬酸钾标准滴定溶液

$c(1/6K_2Cr_2O_7) = 0.1 \text{ mol/L}$

4.5.1 配制

称取 5 g 重铬酸钾,溶于 1 000 mL 水中,摇匀。

4.5.2 标定

4.5.2.1 测定方法

移取 30.00~35.00 mL 配制好的重铬酸钾溶液 $[c(1/6K_2Cr_2O_7) = 0.1 \text{ mol/L}]$,置于 500 mL 碘量瓶中,加 2 g 碘化钾及 20% 硫酸溶液 20 mL,摇匀,于暗处放置 10 min。加 150 mL 水,用硫代硫酸钠标准滴定溶液 $[c(Na_2S_2O_3) = 0.1 \text{ mol/L}]$ 滴定,近终点时加 5 g/L 淀粉指示液 3 mL,继续滴定至溶液由蓝色变为亮绿色。同时作空白试验。

4.5.2.2 计算

重铬酸钾标准滴定溶液的浓度按式(5)计算:

$$c(1/6K_2Cr_2O_7) = \frac{(V_1 - V_2)c_1}{V} \dots\dots\dots (5)$$

式中: $c(1/6K_2Cr_2O_7)$ ——重铬酸钾标准滴定溶液的浓度, mol/L;
 c_1 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;
 V_1 ——滴定时消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, mL;
 V_2 ——空白试验时消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, mL;
 V ——标定所移取的重铬酸钾溶液的体积, mL。

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 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (或 16 g 无水硫代硫酸钠), 加 0.2 g 基准碳酸钠, 溶于 1 000 mL 水中, 缓缓煮沸 10 min, 冷却。放置两周后过滤备用。

4.6.2 标定

4.6.2.1 测定方法

称取 0.15 g 于 $(120 \pm 5)^\circ\text{C}$ 烘至恒重的基准重铬酸钾(精确至 0.000 1 g), 置于 500 mL 碘量瓶中, 溶于 25 mL 水, 加 2 g 碘化钾及 20% 硫酸溶液 20 mL, 摇匀, 于暗处放置 10 min。加 150 mL 水, 用配制好的硫代硫酸钠标准滴定溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$] = 0.1 mol/L 滴定。近终点时加 5 g/L 淀粉指示液 3 mL, 继续滴定至溶液由蓝色变为亮绿色。同时作空白试验。

4.6.2.2 计算

硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度按式(6)计算:

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{m}{(V_1 - V_2) \times 0.049\ 03} \dots\dots\dots (6)$$

式中: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度, mol/L;

V_1 ——滴定时消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, mL;

V_2 ——空白试验时消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, mL;

m ——称取基准重铬酸钾的重量, g;

0.049 03——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准滴定溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1.000\text{ mol/L}$] 相当的以克表示的重铬酸钾的质量。

4.7 溴标准滴定溶液

$$c(1/6\text{KBrO}_3)=0.1\text{ mol/L}$$

4.7.1 配制

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

4.7.2 标定

4.7.2.1 测定方法

移取 30.00~35.00 mL 配制好的溴溶液 [$c(1/6\text{KBrO}_3) = 0.1\text{ mol/L}$], 置于 500 mL 碘量瓶中, 加 2 g 碘化钾及 (20%) 盐酸溶液 5 mL, 摇匀。于暗处放置 5 min。加 150 mL 水, 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 5 g/L 淀粉指示液 3 mL, 继续滴定至溶液蓝色消失。同时作空白试验。

4.7.2.2 计算

溴标准滴定溶液的浓度按式(7)计算:

$$c(1/6\text{KBrO}_3) = \frac{(V_1 - V_2)c_1}{V} \dots\dots\dots (7)$$

式中: $c(1/6\text{KBrO}_3)$ ——溴标准滴定溶液的浓度, mol/L;

c_1 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

V_1 ——滴定时消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, mL;

V_2 ——空白试验时消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, mL;

V ——标定所移取溴溶液的体积, 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

4.8.2.1 测定方法

移取 30.00~35.00 mL 配制好的溴酸钾溶液 [$c(1/6\text{KBrO}_3)=0.1\text{ mol/L}$],置于 500 mL 碘量瓶中,加 2 g 碘化钾及 20% 盐酸溶液 5 mL,摇匀,于暗处放置 5 min。加 150 mL 水,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 5 g/L 淀粉指示液 3 mL,继续滴定至溶液蓝色消失。同时作空白试验。

4.8.2.2 计算

溴酸钾标准滴定溶液的浓度按式(8)计算:

$$c(1/6\text{KBrO}_3) = \frac{(V_1 - V_2)c_1}{V} \dots\dots\dots (8)$$

式中: $c(1/6\text{KBrO}_3)$ ——溴酸钾标准滴定溶液的浓度, mol/L;

c_1 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

V_1 ——滴定时消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, mL;

V_2 ——空白试验时消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, mL;

V ——标定所移取溴酸钾溶液的体积, 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 碘及 35 g 碘化钾,溶于 100 mL 水中,稀释至 1 000 mL,摇匀,保存于棕色具塞瓶中。

4.9.2 标定

4.9.2.1 测定方法

称取 0.15 g 预先在硫酸干燥器中干燥至恒重的基准三氧化二砷(精确至 0.000 1 g),置于 250 mL 碘量瓶中,加 4 mL 氢氧化钠溶液 [$c(\text{NaOH})=1\text{ mol/L}$] 溶解,加 50 mL 水,加 10 g/L 酚酞指示液 2 滴,用硫酸溶液 [$c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=1\text{ mol/L}$] 中和,加 3 g 碳酸氢钠及 5 g/L 淀粉指示液 3 mL,用配制好的碘标准滴定溶液 [$c(1/2\text{I}_2)=0.1\text{ mol/L}$] 滴定至溶液呈浅蓝色。同时作空白试验。

4.9.2.2 计算

碘标准滴定溶液的浓度按式(9)计算:

$$c(1/2\text{I}_2) = \frac{m}{(V_1 - V_2) \times 0.049\ 46} \dots\dots\dots (9)$$

式中: $c(1/2\text{I}_2)$ ——碘标准滴定溶液的浓度, mol/L;

V_1 ——滴定时消耗碘标准滴定溶液的体积, mL;

V_2 ——空白试验时消耗碘标准滴定溶液的体积, mL;

m ——称取基准三氧化二砷质量, g;

0.049 46——与 1.00 mL 碘标准滴定溶液 [$c(1/2\text{I}_2)=1.000\text{ mol/L}$] 相当的以克表示的三氧化二砷的质量。

4.10 磷酸钾标准滴定溶液

4.10.1 配制

称取按表 5 规定量的磷酸钾,溶于 1 000 mL 水中,摇匀。

表 5

拟配制碘酸钾标准滴定溶液 的浓度[$c(1/6\text{KIO}_3)$] mol/L	配制 1 000 mL 溶液所 需碘酸钾的质量 g	标定所需移取碘酸 钾溶液的体积 mL
0. 3	11	11. 00~13. 00
0. 1	3. 6	30. 00~35. 00

4. 10. 2 标定

4. 10. 2. 1 测定方法

按表 5 规定体积移取配制好的碘酸钾溶液,置于 500 mL 碘量瓶中,加水至约 35 mL 及 2 g 碘化钾、20%盐酸溶液 5 mL,摇匀,于暗处放置 5 min。加 150 mL 水,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 5 g/L 淀粉指示液 3 mL,继续滴定至溶液蓝色消失。同时作空白试验。

4. 10. 2. 2 计算

碘酸钾标准滴定溶液的浓度按式(10)计算:

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

式中: $c(1/6\text{KIO}_3)$ ——碘酸钾标准滴定溶液的浓度, mol/L;
 c_1 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;
 V_1 ——滴定时消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, mL;
 V_2 ——空白试验时消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, mL;
 V ——标定所移取碘酸钾溶液的体积, mL。

4. 11 草酸标准滴定溶液

$c(1/2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)=0.1\text{ mol/L}$

4. 11. 1 配制

称取 6. 4 g 草酸($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),溶于 1 000 mL 水中,摇匀。

4. 11. 2 标定

4. 11. 2. 1 测定方法

移取 30. 00~35. 00 mL 配制好的草酸标准滴定溶液 [$c(1/2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)=0.1\text{ mol/L}$],加 8+92 硫酸溶液 100 mL,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 65℃,继续滴定至溶液呈粉红色保持 30 s。同时作空白试验。

4. 11. 2. 2 计算

草酸标准滴定溶液的浓度按式(11)计算:

$$c(1/2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)=\frac{(V_1-V_2)c_1}{V} \dots\dots\dots (11)$$

式中: $c(1/2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)$ ——草酸标准滴定溶液的浓度, mol/L;
 c_1 ——高锰酸钾标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;
 V_1 ——滴定时消耗高锰酸钾标准滴定溶液的体积, mL;
 V_2 ——空白试验时消耗高锰酸钾标准滴定溶液的体积, mL;
 V ——标定所移取草酸标准滴定溶液的体积, mL。

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,冷却后置于暗处,保存两周。用滤板孔径为 5~10 μm 玻璃砂坩埚过滤于清洁的棕色瓶中。

注:过滤高锰酸钾溶液所使用的滤板孔径为 5~10 μm 玻璃砂坩埚预先应以同样的高锰酸钾溶液缓缓煮沸 5 min,收集瓶也要用此高锰酸钾溶液洗涤二至三次。

4.12.2 标定

4.12.2.1 测定方法

称取 0.2 g 于 105~110℃ 烘至恒重的基准草酸钠(精确至 0.000 1 g),溶于 8+92 硫酸溶液 100 mL 中,用配制好的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 65℃,继续滴定至溶液呈粉红色,保持 30 s 不褪色。同时作空白试验。

4.12.2.2 计算

高锰酸钾标准滴定溶液的浓度按式(12)计算:

$$c(1/5\text{KMnO}_4) = \frac{m}{(V_1 - V_2) \times 0.067\ 00} \quad \dots\dots (12)$$

式中: $c(1/5\text{KMnO}_4)$ ——高锰酸钾标准滴定溶液的浓度, mol/L;

V_1 ——滴定时消耗高锰酸钾标准滴定溶液的体积, mL;

V_2 ——空白试验时消耗高锰酸钾标准滴定溶液的体积, mL;

m ——称取基准草酸钠的质量, g;

0.067 00——与 1.00 mL 高锰酸钾标准滴定溶液 [$c(1/5\text{KMnO}_4)=1.000\text{ mol/L}$] 相当的以克表示的草酸钠的质量。

4.13 硫酸亚铁铵标准滴定溶液

$c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]=0.1\text{ mol/L}$

4.13.1 配制

称取 40 g 硫酸亚铁铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 溶于 20% 硫酸溶液 300 mL 中,加 700 mL 水,摇匀。

4.13.2 标定

4.13.2.1 测定方法

称取 0.15 g 于 $(120 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下烘至恒重的基准重铬酸钾(精确至 0.000 1 g),加 150 mL 水溶解,加 1+4 硫酸溶液 15 mL、5 mL 磷酸,用配制好的硫酸亚铁铵溶液 $\{c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]=0.1\text{ mol/L}\}$ 滴定至溶液呈黄绿色,加入 1 g/L 邻苯氨基苯甲酸溶液 2 mL,继续滴定至紫红色变为绿色。

4.13.2.2 计算

硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度按式(13)计算:

$$c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] = \frac{m}{V \times 0.049\ 03} \quad \dots\dots (13)$$

式中: $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度, mol/L;

V ——滴定时消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积, mL;

m ——称取基准重铬酸钾的质量, g。

0.049 03——与 1.00 mL 硫酸亚铁铵标准滴定溶液 $\{c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]=1.000\text{ mol/L}\}$ 相当的以克表示的重铬酸钾的质量。

注:本标准滴定溶液应在使用前标定。

4.14 硫酸铈(或硫酸铈铵)标准滴定溶液

$c[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2]=0.1\text{ mol/L}$

4.14.1 配制

称取 40 g 硫酸铈 $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ {或 67 g 硫酸铈铵 $[2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ },加 30 mL 水及 28 mL 硫酸,再加 300 mL 水,加热溶解,再加入 650 mL 水,摇匀。

4.14.2 标定

4.14.2.1 测定方法

称取 0.2 g 于 105~110℃ 烘至恒重的基准草酸钠(精确至 0.000 1 g),溶于 75 mL 水中,加 20% 硫酸溶液 4 mL 及 10 mL 盐酸,加热至 65~70℃,用配制好的硫酸铈(或硫酸铈铵)溶液{ $c[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2]=0.1 \text{ mol/L}$ }]滴定至溶液呈浅黄色。加入 3 滴亚铁-邻菲罗啉指示液使溶液变为橘红色,继续滴定至溶液呈浅蓝色。同时作空白试验。

4.14.2.2 计算

硫酸铈(或硫酸铈铵)标准滴定溶液的浓度按式(14)计算:

$$c[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = \frac{m}{(V_1 - V_2) \times 0.06700} \quad \text{..... (14)}$$

式中: $c[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2]$ ——硫酸铈标准滴定溶液的浓度, mol/L;

V_1 ——滴定时消耗硫酸铈标准滴定溶液的体积, mL;

V_2 ——空白试验时消耗硫酸铈标准滴定溶液的体积, mL;

m ——称取基准草酸钠质量, g;

0.067 00——与 1.00 mL 硫酸铈标准滴定溶液{ $c[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2]=1.000 \text{ mol/L}$ }相当的以克表示的草酸钠的质量。

4.15 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液

4.15.1 配制

称取按表 6 规定量的乙二胺四乙酸二钠,加热溶于 1 000 mL 水中,冷却,摇匀。

表 6

拟配制乙二胺四乙酸二钠标准 滴定溶液的浓度[$c(\text{EDTA})$] mol/L	配制 1 000 mL 标准滴定溶液所 需乙二胺四乙酸二钠的质量 g	标定所需基准 氧化锌的质量 g
0.1	40	0.25
0.05	20	1
0.02	8	0.4

4.15.2 标定

4.15.2.1 测定方法

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

称取 0.25 g 于 $(800 \pm 20)^\circ\text{C}$ 灼烧至恒重的基准氧化锌(精确至 0.000 1 g)。用少量水湿润,加 20% 盐酸溶液 2 mL 使样品溶解,加 100 mL 水,用 10% 氨水溶液中和至 $\text{pH}=7\sim 8$,加 $\text{pH}\approx 10$ 氨-氯化铵缓冲溶液甲 10 mL 及 5 g/L 铬黑 T 指示液 5 滴或少量铬黑 T 指示剂,用配制好的乙二胺四乙酸二钠溶液[$c(\text{EDTA})=0.1 \text{ mol/L}$]滴定至溶液由紫色变为纯蓝色。同时作空白试验。

4.15.2.1.2 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液[$c(\text{EDTA})=0.05 \text{ mol/L}$ 、 $c(\text{EDTA})=0.02 \text{ mol/L}$]

称取按表 6 规定量的于 $(800 \pm 20)^\circ\text{C}$ 灼烧至恒重的基准氧化锌(精确至 0.000 1 g)。用少量水湿润,滴加 20% 盐酸溶液至样品溶解,移入 250 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。移取 30.00~35.00 mL 该溶液,加 70 mL 水,用 10% 氨水溶液中和至 $\text{pH}=7\sim 8$,加 $\text{pH}\approx 10$ 氨-氯化铵缓冲溶液甲 10 mL 及 5 g/L 铬黑 T 指示液 5 滴或少量铬黑 T 指示剂,用配制好的乙二胺四乙酸二钠溶液滴定至溶液由紫色变为纯蓝色。同时作空白试验。

4.15.2.2 计算

乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的浓度按式(15)计算:

$$c(\text{EDTA}) = \frac{m}{(V_1 - V_2) \times 0.081\ 38} \quad (15)$$

式中: $c(\text{EDTA})$ ——乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的浓度, mol/L;

V_1 ——滴定时消耗乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的体积, mL;

V_2 ——空白试验时消耗乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的体积, mL;

m ——标定所用基准氧化锌的质量, g;

0.081 38——与 1.00 mL 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液 [$c(\text{EDTA}) = 1.000\text{ mol/L}$] 相当的以克表示的氧化锌的质量。

4.16 氯化锌标准滴定溶液

$$c(\text{ZnCl}_2) = 0.1\text{ mol/L}$$

4.16.1 配制

称取 14 g 氯化锌, 溶于 0.5+999.5 盐酸溶液 1 000 mL 中, 摇匀。

4.16.2 标定

4.16.2.1 测定方法

移取 30.00~35.00 mL 配制好的氯化锌溶液 [$c(\text{ZnCl}_2) = 0.1\text{ mol/L}$], 加 70 mL 水及 pH≈10 氨-氯化铵缓冲溶液甲 10 mL, 加 5 g/L 铬黑 T 指示液 5 滴或少量铬黑 T 指示剂, 用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液 [$c(\text{EDTA}) = 0.1\text{ mol/L}$] 滴定至溶液由紫色变为纯蓝色。同时作空白试验。

4.16.2.2 计算

氯化锌标准滴定溶液的浓度按式(16)计算:

$$c(\text{ZnCl}_2) = \frac{(V_1 - V_2)c_1}{V} \quad (16)$$

式中: $c(\text{ZnCl}_2)$ ——氯化锌标准滴定溶液的浓度, mol/L;

c_1 ——乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

V_1 ——滴定时消耗乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的体积, mL;

V_2 ——空白试验时消耗乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的体积, mL;

V ——标定所移取氯化锌溶液的体积, mL。

4.17 氯化镁(或硫酸镁)标准滴定溶液

$$c(\text{MgCl}_2) = 0.1\text{ mol/L}$$

4.17.1 配制

称取 21 g 氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)[或 25 g 硫酸镁($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)], 溶于 0.5+999.5 盐酸溶液 1 000 mL, 放置一个月后, 用 16~30 μm 的玻璃砂坩埚过滤, 摇匀。

4.17.2 标定

4.17.2.1 测定方法

移取 30.00~35.00 mL 配制好的氯化镁溶液 [$c(\text{MgCl}_2) = 0.1\text{ mol/L}$], 加 70 mL 水及 pH≈10 氨-氯化铵缓冲溶液甲 10 mL, 加 5 g/L 铬黑 T 指示液 5 滴或少量铬黑 T 指示剂, 用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液 [$c(\text{EDTA}) = 0.1\text{ mol/L}$] 滴定至溶液由紫色变为纯蓝色。同时作空白试验。

4.17.2.2 计算

氯化镁(或硫酸镁)标准滴定溶液的浓度按式(17)计算:

$$c(\text{MgCl}_2) = \frac{(V_1 - V_2)c_1}{V} \quad (17)$$

式中: $c(\text{MgCl}_2)$ ——氯化镁标准滴定溶液的浓度, mol/L;

c_1 ——乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

V_1 ——滴定时消耗乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的体积, mL;

V_2 ——空白试验时消耗乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的体积, mL;

V ——标定所移取氯化镁溶液的体积, mL。

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 0.5+999.5 硝酸溶液 1 000 mL 中, 摇匀。

4.18.2 标定

4.18.2.1 测定方法

移取 30.00~35.00 mL 配制好的硝酸铅溶液 $\{c[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = 0.05 \text{ mol/L}\}$, 加 3 mL 冰乙酸及 5 g 六次甲基四胺, 加 70 mL 水及 2 g/L 二甲酚橙指示液 2 滴, 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。

4.18.2.2 计算

硝酸铅标准滴定溶液的浓度按式(18)计算:

$$c[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = \frac{V_1 c_1}{V} \dots\dots\dots (18)$$

式中: $c[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$ ——硝酸铅标准滴定溶液的浓度, mol/L;

c_1 ——乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

V_1 ——滴定时消耗乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的体积, mL;

V ——标定所移取硝酸铅溶液的体积, mL。

4.19 硫酸铜标准滴定溶液

$$c(\text{CuSO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$$

4.19.1 配制

称取 25 g 五水硫酸铜(或 16 g 无水硫酸铜), 溶于 0.5+999.5 硫酸溶液 1 000 mL 中, 摇匀。

4.19.2 标定

4.19.2.1 测定方法

移取 30.00~35.00 mL 配制好的硫酸铜标准滴定溶液 $[c(\text{CuSO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}]$, 加 70 mL 水及 pH≈10 氨-氯化铵缓冲溶液乙 10 mL 及 0.2 g 红紫酸铵混合指示剂, 用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液 $[c(\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}]$ 滴定至溶液呈紫蓝色。同时作空白试验。

4.19.2.2 计算

硫酸铜标准滴定溶液的浓度按式(19)计算:

$$c(\text{CuSO}_4) = \frac{(V_1 - V_2) c_1}{V} \dots\dots\dots (19)$$

式中: $c(\text{CuSO}_4)$ ——硫酸铜标准滴定溶液的浓度, mol/L;

c_1 ——乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

V_1 ——滴定时消耗乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的体积, mL;

V_2 ——空白试验时消耗乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的体积, mL;

V ——标定所移取硫酸铜溶液的体积, mL。

4.20 硝酸银标准滴定溶液

$$c(\text{AgNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$$

4.20.1 配制

称取 17.5 g 硝酸银, 溶于 1 000 mL 水中, 摇匀。溶液保存于棕色瓶中。

4.20.2 标定

4.20.2.1 测定方法

称取 0.2 g 于 500~600℃ 灼烧至恒重的基准氯化钠(精确至 0.000 1 g), 溶于 70 mL 水中, 加

10 g/L 淀粉溶液 10 mL, 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。用配制好的硝酸银溶液 [$c(\text{AgNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$] 滴定。滴定初期预先加入一定量的硝酸银滴定溶液至近终点, 再按 0.1 mL 的量逐次加入(必要时可适当增加), 记录每次加入硝酸银溶液后的总体积及相应的电位值 E , 计算出连续增加的电位值 ΔE_1 和 ΔE_1 之间的差值 ΔE_2 。 ΔE_1 的最大值即为滴定终点, 终点后再继续记录一个电位值 E 。

数据记录格式及滴定终点时所消耗的标准滴定溶液的体积(V)的计算参见附录 D。

4.20.2.2 计算

硝酸银标准滴定溶液的浓度按式(20)计算:

$$c(\text{AgNO}_3) = \frac{m}{V \times 0.05844} \quad \dots\dots\dots (20)$$

式中: $c(\text{AgNO}_3)$ ——硝酸银标准滴定溶液的浓度, mol/L;

V ——滴定至终点时消耗硝酸银标准滴定溶液的体积, mL;

m ——称取基准氯化钠的质量, g;

0.05844——与 1.00 mL 硝酸银标准滴定溶液 [$c(\text{AgNO}_3) = 1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的氯化钠质量。

4.21 氯化钠标准滴定溶液

$c(\text{NaCl}) = 0.1 \text{ mol/L}$

4.21.1 配制

称取 5.9 g 氯化钠, 溶于 1 000 mL 水中, 摇匀。

4.21.2 标定

4.21.2.1 测定方法

移取 30.00~35.00 mL 配制好的氯化钠溶液 [$c(\text{NaCl}) = 0.1 \text{ mol/L}$], 加 40 mL 水及 10 g/L 淀粉溶液 10 mL, 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。滴定初期预先加入一定量的硝酸银标准溶液至近终点, 再按 0.1 mL 的量逐次加入(必要时可适当增加), 记录每次加入硝酸银标准滴定溶液后的总体积及相应的电位值 E , 计算出连续增加的电位值 ΔE_1 和 ΔE_1 之间的差值 ΔE_2 。 ΔE_1 的最大值即为滴定终点, 终点后再继续记录一个电位值 E 。

数据记录格式及滴定至终点时所消耗的标准滴定溶液的体积(V)的计算参见附录 D。

4.21.2.2 计算

氯化钠标准滴定溶液的浓度按式(21)计算:

$$c(\text{NaCl}) = \frac{V_1 c_1}{V} \quad \dots\dots\dots (21)$$

式中: $c(\text{NaCl})$ ——氯化钠标准滴定溶液的浓度, mol/L;

c_1 ——硝酸银标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

V_1 ——滴定到终点时消耗硝酸银标准滴定溶液的体积, mL;

V ——标定所移取氯化钠溶液的体积, mL。

4.22 硫氰酸钠(或硫氰酸钾或硫氰酸铵)标准滴定溶液

$c(\text{NaCNS}) = 0.1 \text{ mol/L}$ 或 $c(\text{KCNS}) = 0.1 \text{ mol/L}$ 或 $c(\text{NH}_4\text{CNS}) = 0.1 \text{ mol/L}$

4.22.1 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。

4.22.2 标定

4.22.2.1 测定方法

称取 0.6 g 于硫酸干燥器中干燥至恒重的基准硝酸银(精确至 0.000 1 g), 溶于 90 mL 水中, 加

10 g/L淀粉指示液 10 mL 及 25%硝酸溶液 10 mL,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。用配制好的硫氰酸钠(或硫氰酸钾或硫氰酸铵)溶液滴定。滴定初期预先加入一定量的硫氰酸钠(或硫氰酸钾或硫氰酸铵)溶液至近终点,再按 0.1 mL 的量逐次加入(必要时可适当增加),记录每次加入硫氰酸钠(或硫氰酸钾或硫氰酸铵)溶液后的总体积及相应的电位值 E ,计算出连续增加的电位值 ΔE_1 和 ΔE_1 之间的差值 ΔE_2 。 ΔE_1 的最大值即为滴定终点,终点后再继续记录一个电位值 E 。

数据记录格式及滴定至终点时所消耗的溶液的体积(V)的计算参见附录 D。

4.22.2.2 计算

硫氰酸钠(或硫氰酸钾或硫氰酸铵)标准滴定溶液的浓度按式(22)计算:

$$c(\text{NaCNS}) = \frac{m}{V \times 0.1699} \dots\dots\dots (22)$$

式中: $c(\text{NaCNS})$ ——硫氰酸钠标准滴定溶液的浓度, mol/L;

V ——滴定至终点时消耗硫氰酸钠(或硫氰酸钾或硫氰酸铵)溶液的体积, mL;

m ——称取基准硝酸银的质量, g;

0.1699——与 1.00 mL 硫氰酸钠(或硫氰酸钾或硫氰酸铵)标准滴定溶液 [$c(\text{NaCNS})$ 或 $c(\text{KCNS})$ 或 $c(\text{NH}_4\text{CNS})$] = 1.000 mol/L} 相当的以克表示的硝酸银的质量。

4.23 亚硝酸钠标准滴定溶液

4.23.1 配制

称取按表 7 规定量的亚硝酸钠、氢氧化钠及无水碳酸钠,溶于 1 000 mL 水中,摇匀。

表 7

拟配制亚硝酸钠标准 滴定溶液的浓度 [$c(\text{NaNO}_2)$] mol/L	配制 1 000 mL 标准滴定溶液所需			所需基准无水对 氨基苯磺酸的质量	所需氨水体积 mL
	亚硝酸钠的质量 g	氢氧化钠的质量 g	无水碳酸钠的质量 g	g	
0.5	36	0.5	1	2.5	3
0.1	7.2	0.1	0.2	0.5	2

4.23.2 标定

4.23.2.1 测定方法

称取按表 7 规定量的于 $(120 \pm 5)^\circ\text{C}$ 烘至恒重的基准无水对氨基苯磺酸(精确至 0.000 1 g)。加按表 7 规定体积的氨水溶解,加 200 mL 水以及 20 mL 盐酸,按永停滴定法安装好电极和测量仪表(见图 1)。将装有配制好的亚硝酸钠溶液的滴管下口插入溶液内约 10 mm 处,在搅拌下于 $15 \sim 20^\circ\text{C}$ 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,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,并不再回复时即为滴定终点。

4.23.2.2 计算

亚硝酸钠标准滴定溶液的浓度按式(23)计算:

$$c(\text{NaNO}_2) = \frac{m}{V \times 0.1732} \dots\dots\dots (23)$$

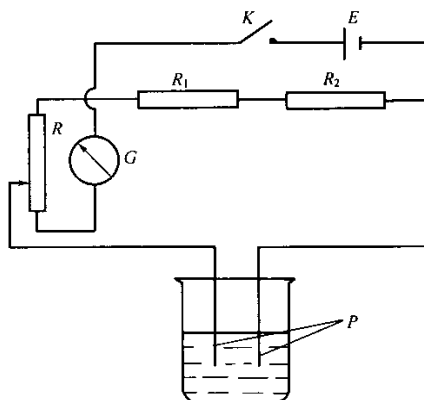
式中: $c(\text{NaNO}_2)$ ——亚硝酸钠标准滴定溶液的浓度, mol/L;

V ——滴定时消耗亚硝酸钠标准滴定溶液的体积, mL;

m ——称取基准无水对氨基苯磺酸的质量, g;

0.1732——与 1.00 mL 亚硝酸钠标准滴定溶液 [$c(\text{NaNO}_2)$ = 1.000 mol/L] 相当的以克表示的无水对氨基苯磺酸的质量。

注:本标准滴定溶液应在使用前标定。



R —电阻,其阻值与检流计临界阻尼电阻值近似; R_1 —电阻,60~70 Ω (或用可变电阻),使加于两个电极上的电压约为 50 mV; R_2 —电阻,2000 Ω ; E —1.5 V 干电池; 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

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

移取 8.5 mL 高氯酸,在搅拌下注入 500 mL 冰乙酸中,混匀。在室温下滴加 20 mL 乙酸酐,搅拌至溶液均匀。冷却后用冰乙酸稀释至 1 000 mL,摇匀。

4.24.2 标定

4.24.2.1 测定方法

称取 0.6 g 于 105~110 $^{\circ}\text{C}$ 烘至恒重的基准邻苯二甲酸氢钾(精确至 0.000 1 g),置于干燥的锥形瓶中,加入 50 mL 冰乙酸,温热溶解。加 5 g/L 结晶紫指示液 2~3 滴,用配制好的高氯酸标准滴定溶液 [$c(\text{HClO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$] 滴定至溶液由紫色变为蓝色(微带紫色)。

4.24.2.2 计算

高氯酸标准滴定溶液的浓度按式(24)计算:

$$c(\text{HClO}_4) = \frac{m}{V \times 0.2042} \quad (24)$$

式中: $c(\text{HClO}_4)$ ——高氯酸标准滴定溶液的浓度, mol/L;

V ——滴定时消耗高氯酸标准滴定溶液的体积, mL;

m ——称取基准邻苯二甲酸氢钾的质量, g;

0.2042——与 1.00 mL 高氯酸标准滴定溶液 [$c(\text{HClO}_4) = 1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的邻苯二甲酸氢钾的质量。

注:本标准滴定溶液应在使用前标定,标定高氯酸标准滴定溶液时的温度应与使用该标准溶液滴定时的温度相同。

4.25 硝酸汞标准滴定溶液

$c[1/2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] = 0.1 \text{ mol/L}$

4.25.1 配制

称取 10.85 g 氧化汞溶解在 10 mL 硝酸中,移入 1 000 mL 容量瓶,用水稀释至刻度,摇匀。或者称取 17.13 g 硝酸汞 [$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$] 置于 250 mL 烧杯中,加入 1+1 硝酸溶液 7 mL,加少量水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶,用水稀释至刻度,摇匀。溶液贮存在密闭的玻璃瓶中。

4.25.2 标定

4.25.2.1 测定方法

准确称取 5.844 g 于 500~600℃ 灼烧至恒重的基准氯化钠(精确至 0.000 1 g),置于烧杯中加少量水溶解,将其全部转移至 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

移取 25.00 mL 氯化钠标准滴定溶液置于 250 mL 锥形瓶中,用水稀释至 100 mL,加 3~4 滴溴酚蓝指示液,若溶液颜色呈蓝紫色,滴加 8+92 硝酸溶液至溶液变成黄色,再过量 5~6 滴;若溶液颜色呈黄色,则滴加 40 g/L 氢氧化钠溶液至溶液变蓝紫色,再滴加 8+92 硝酸溶液至溶液变成黄色,然后过量 5~6 滴。

加 5 g/L 二苯偶氮碳酰肼指示液 0.25 mL,用硝酸汞溶液滴定至溶液由黄色变成紫红色为终点。

将废液收集于约 50 L 的容器中,当废液达到 40 L 左右,按附录 E 规定的方法进行处理。

4.25.2.2 计算

硝酸汞标准滴定溶液的浓度按式(25)计算:

$$c[1/2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] = \frac{m}{0.05844 \times V} \quad (25)$$

式中: $c[1/2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$ ——硝酸汞标准滴定溶液的浓度, mol/L;

V ——滴定时消耗硝酸汞标准滴定溶液的体积, mL;

m ——25.00 mL 氯化钠标准滴定溶液中所含基准氯化钠的质量, g;

0.058 44——与 1.00 mL 硝酸汞标准滴定溶液 $\{c[1/2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]=1.000 \text{ mol/L}\}$ 相当的以克表示的氯化钠的质量。

注:本标准滴定溶液应每月重新标定一次。

附录 A

(标准的附录)

用工作基准试剂直接配制的标准滴定溶液

A1 配制

按表 A1 称取规定的质量及规定的干燥条件下干燥至恒重的工作基准试剂,并按表 A1 中规定的溶解条件溶解后,移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。

表 A1

标准滴定 溶液名称	浓度 mol/L	称取质量 g	干燥条件	溶解条件	摩尔质量 M g/mol
重铬酸钾	$c(1/6K_2Cr_2O_7)=0.1$	4.903	$(120\pm 2)^\circ\text{C}$	溶于水	49.03
碘酸钾	$c(1/6KIO_3)=0.1$	3.567	$(180\pm 2)^\circ\text{C}$	溶于水	35.67
	$c(1/6KIO_3)=0.3$	10.700			
草酸钠	$c(1/2Na_2C_2O_4)=0.1$	6.700	$(180\pm 2)^\circ\text{C}$	溶于水	67.00
氯化钠	$c(NaCl)=0.1$	5.844	$(550\pm 50)^\circ\text{C}$	溶于水	58.44

A2 计算

标准滴定溶液浓度值,按式(A1)计算:

$$c = \frac{m \times 1\,000}{V \times M} \dots\dots\dots (A1)$$

式中: c ——标准滴定溶液的浓度, mol/L;

m ——称取工作基准试剂的质量, g;

V ——溶液的体积, mL;

M ——工作基准试剂的摩尔质量, g/mol。

附 录 B

(标准的附录)

不同标准溶液浓度的温度补正值(以 mL/L 计)

不同标准溶液浓度的补正值见表 B1。

表 B1

温度 ℃	水和 0.05 mol/L 以下的 各种水溶液	0.1 mol/L 和 0.2 mol/L 各种水溶液	盐酸溶液 $c(\text{HCl})=0.5 \text{ mol/L}$	盐酸溶液 $c(\text{HCl})=1 \text{ mol/L}$	硫酸溶液 $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=0.5 \text{ mol/L}$ 氢氧化钠溶液 $c(\text{NaOH})=0.5 \text{ mol/L}$	硫酸溶液 $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=1 \text{ mol/L}$ 氢氧化钠溶液 $c(\text{NaOH})=1 \text{ mol/L}$
5	+1.38	+1.7	+1.9	+2.3	+2.4	+3.6
6	+1.38	+1.7	+1.9	+2.2	+2.3	+3.4
7	+1.36	+1.6	+1.8	+2.2	+2.2	+3.2
8	+1.33	+1.6	+1.8	+2.1	+2.2	+3.0
9	+1.29	+1.5	+1.7	+2.0	+2.1	+2.7
10	+1.23	+1.5	+1.6	+1.9	+2.0	+2.5
11	+1.17	+1.4	+1.5	+1.8	+1.8	+2.3
12	+1.10	+1.3	+1.4	+1.6	+1.7	+2.0
13	+0.99	+1.1	+1.2	+1.4	+1.5	+1.8
14	+0.88	+1.0	+1.1	+1.2	+1.3	+1.6
15	+0.77	+0.9	+0.9	+1.0	+1.1	+1.3
16	+0.64	+0.7	+0.8	+0.8	+0.9	+1.1
17	+0.50	+0.6	+0.6	+0.6	+0.7	+0.8
18	+0.34	+0.4	+0.4	+0.4	+0.5	+0.6
19	+0.18	+0.2	+0.2	+0.2	+0.2	+0.3
20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
21	-0.18	-0.2	-0.2	-0.2	0.2	-0.3
22	-0.38	-0.4	-0.4	-0.5	-0.5	-0.6
23	-0.58	-0.6	-0.7	-0.7	-0.8	-0.9
24	-0.80	-0.9	-0.9	-1.0	-1.0	-1.2
25	-1.03	-1.1	-1.1	-1.2	-1.3	-1.5
26	-1.26	-1.4	-1.4	-1.4	-1.5	-1.8
27	-1.51	-1.7	-1.7	-1.7	-1.8	-2.1
28	-1.76	-2.0	-2.0	-2.0	-2.1	-2.4
29	-2.01	-2.3	-2.3	-2.3	-2.4	-2.8
30	-2.30	-2.5	-2.5	-2.6	-2.8	-3.2
31	-2.58	-2.7	-2.7	-2.9	-3.1	-3.5
32	-2.86	-3.0	-3.0	-3.2	-3.4	-3.9
33	-3.04	-3.2	-3.3	-3.5	-3.7	-4.2
34	-3.47	-3.7	-3.6	-3.8	-4.1	-4.6
35	-3.78	-4.0	-4.0	-4.1	-4.4	-5.0
36	-4.10	-4.3	-4.3	-4.4	-4.7	-5.3

注:

1 本表数值是以 20℃ 为标准温度以实测法测出。

2 表中有“+”、“-”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“-”。

3 本表用法示例

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,其体积修正值为 -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 C

(提示的附录)

部分标准滴定溶液的对照方法

C1 硫代硫酸钠标准滴定溶液的对照方法

C1.1 测定方法

移取 30.00~35.00 mL 碘标准滴定溶液 [$c(1/2I_2)=0.1 \text{ mol/L}$] 置于碘量瓶中,加 150 mL 水,用配制好的硫代硫酸钠标准溶液 [$c(Na_2S_2O_3)=0.1 \text{ mol/L}$] 滴定,近终点时加 5 g/L 淀粉指示液 3 mL,继续滴定至溶液呈蓝色。

同时作水所消耗碘的空白试验。取 250 mL 水,加 0.05 mL 配制好的碘标准滴定溶液 [$c(1/2I_2)=0.1 \text{ mol/L}$] 及 5 g/L 淀粉指示液 3 mL,用硫代硫酸钠标准滴定溶液 [$c(Na_2S_2O_3)=0.1 \text{ mol/L}$] 滴定至溶液蓝色消失。

C1.2 计算

硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度按式(C1)计算:

$$c(Na_2S_2O_3) = \frac{(V_1 - 0.05)c_1}{V - V_2} \dots\dots\dots (C1)$$

式中: $c(Na_2S_2O_3)$ ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度, mol/L;

c_1 ——碘标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

V ——滴定时消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, mL;

V_1 ——标定所移取碘标准滴定溶液的体积, mL;

V_2 ——空白试验时消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL;

0.05——空白试验时中加入碘标准滴定溶液的体积, mL。

C2 碘标准滴定溶液的对照方法

C2.1 测定方法

移取 30.00~35.00 mL 硫代硫酸钠标准滴定溶液 [$c(Na_2S_2O_3)=0.1 \text{ mol/L}$] 置于碘量瓶中,加 150 mL 水,用配制好的碘标准滴定溶液 [$c(1/2I_2)=0.1 \text{ mol/L}$] 滴定,近终点时加 5 g/L 淀粉指示液 3 mL,继续滴定至溶液呈蓝色。

同时作水所消耗碘的空白试验。取 250 mL 水,加 0.05 mL 配制好的碘标准滴定溶液 [$c(1/2I_2)=0.1 \text{ mol/L}$] 及 5 g/L 淀粉指示液 3 mL,用硫代硫酸钠标准滴定溶液 [$c(Na_2S_2O_3)=0.1 \text{ mol/L}$] 滴定至溶液蓝色消失。

C2.2 计算

碘标准滴定溶液的浓度按式(C2)计算:

$$c(1/2I_2) = \frac{(V - V_2)c_1}{V_1 - 0.05} \dots\dots\dots (C2)$$

式中: $c(1/2I_2)$ ——碘标准滴定溶液的浓度, mol/L;

c_1 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

V ——标定所移取硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, mL;

V_1 ——滴定时消耗碘标准滴定溶液的体积, mL;

V_2 ——空白试验时消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL;

0.05——空白试验时加入碘标准滴定溶液的体积, mL。

C3 高锰酸钾标准滴定溶液的对照方法

C3.1 测定方法

移取 30.00~35.00 mL 配制好的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 2 g 碘化钾及 20% 硫酸溶液 20 mL, 摇匀, 于暗处放置 5 min。加 150 mL 水, 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 5 g/L 淀粉指示液 3 mL, 继续滴定至溶液呈蓝色。

C3.2 计算

高锰酸钾标准滴定溶液的浓度按式(C3)计算:

$$c(1/5\text{KMnO}_4) = \frac{(V_1 - V_2)c_1}{V} \dots\dots\dots (\text{C3})$$

式中: $c(1/5\text{KMnO}_4)$ ——高锰酸钾标准滴定溶液的浓度, mol/L;

c_1 ——硫代硫酸钠标准滴定的浓度, mol/L;

V ——标定所移取高锰酸钾标准滴定溶液的体积, mL;

V_1 ——滴定时消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, mL;

V_2 ——空白试验时消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, mL。

C4 硫酸铈标准滴定溶液的对照方法

C4.1 测定方法

移取 30.00~35.00 mL 配制好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 2 g 碘化钾及 20% 硫酸溶液 20 mL, 摇匀, 于暗处放置 5 min。加 150 mL 水, 用配制好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 5 g/L 淀粉指示液 3 mL, 继续滴定至溶液呈蓝色。同时作空白试验。

C4.2 计算

硫酸铈标准滴定溶液的浓度按式(C4)计算

$$c[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = \frac{(V_1 - V_2)c_1}{V} \dots\dots\dots (\text{C4})$$

式中: $c[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2]$ ——硫酸铈标准滴定溶液的浓度, mol/L;

c_1 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

V ——标定所移取硫酸铈标准滴定溶液的体积, mL;

V_1 ——滴定时消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, mL;

V_2 ——空白试验时消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, mL。

C5 硫氰酸钠(或硫氰酸钾或硫氰酸铵)标准滴定溶液的对照方法

C5.1 测定方法

移取 30.00~35.00 mL 硝酸银标准滴定溶液 [$c(\text{AgNO}_3)=0.1\text{ mol/L}$], 加 70 mL 水、80 g/L 硫酸铁铵指示液 1 mL 及 25% 硝酸溶液 10 mL 在摇动下用配制好的硫氰酸钠(或硫氰酸钾或硫氰酸铵)标准滴定溶液滴定。终点前摇动溶液至完全清亮后, 继续滴定至溶液所呈浅棕红色保持 30 s。

C5.2 计算

硫氰酸钠(或硫氰酸钾或硫氰酸铵)标准溶液的浓度按式(C5)计算:

$$c(\text{NaCNS}) = \frac{V_1 c_1}{V} \dots\dots\dots (\text{C5})$$

式中： $c(\text{NaCNS})$ ——硫氰酸钠(或硫氰酸钾或硫氰酸铵)标准滴定溶液的浓度, mol/L;
 c_1 ——硝酸银标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;
 V ——滴定时消耗硫氰酸钠(或硫氰酸钾或硫氰酸铵)标准滴定溶液的体积, mL;
 V_1 —— 标定所移取硝酸银标准滴定溶液的体积, mL。

附 录 D

(提示的附录)

电位滴定终点的确定方法及数据记录示例

D1 滴定终点时所消耗的标准滴定溶液体积的计算

滴定终点时所消耗的标准滴定溶液的体积(V)按式(D1)计算:

$$V = V_0 + V_1 \times \frac{b}{B} \quad \text{..... (D1)}$$

式中: V_0 ——电位增量值 ΔE_1 达最大值前所加入标准滴定溶液的体积, mL;

V_1 ——电位增量值 ΔE_1 达最大值前最后一次所加入标准滴定溶液的体积, mL;

b —— ΔE_2 最后一次正值;

B —— ΔE_2 最后一次正值和第一次负值的绝对值之和。

$$\text{示例: } V = 4.90 + 0.10 \times \frac{37}{37 + 49} = 4.94$$

注: 电位滴定数据见表 D1。

D2 电位滴定数据记录格式

电位滴定数据记录格式示例如表 D1:

表 D1

标准滴定溶液的体积 V mL	电位值 E mV	ΔE_1 mV	ΔE_2 mV
4.80	176		
		35	
4.90	211		+37
		72	
5.00	283		-49
		23	
5.10	306		-10
		13	
5.20	319		-2
		11	
5.30	330		

注: 第一、第二列分别记录所加入的标准滴定溶液的总体积和对应的电位值 E 。第三列记录连续增加的电位值 ΔE_1 , 第四列记录增加的电位值 ΔE_1 之间的差值 ΔE_2 , 此差值有正有负。

附 录 E

(提示的附录)

含汞废液的处理方法

为了防止含汞废液的污染,必须将汞量法测定氯化物后所得的废液进行处理。

E1 方法提要

在碱性介质中,用过量的硫化钠沉淀汞,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。

E2 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 400 g/L 氢氧化钠溶液 40 mL,10 g 硫化钠($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$),摇匀。10 min 后慢慢加入质量分数为 30% 的过氧化氢溶液 40 mL 充分混合,放置 24 h 后将上部清液排入废水中,沉淀物(硫化汞又名辰砂,不溶于水,对人体无害)转入另一容器内,由专人进行汞的回收。

上述操作中所用药剂均为工业级。
