



中华人民共和国国家标准

GB/T 601—2002
代替 GB/T 601—1988

化 学 试 剂 标准滴定溶液的制备

Chemical reagent—
Preparations of standard volumetric solutions

2002-10-15 发布

2003-04-01 实施

中 华 人 民 共 和 国 发 布
国家质量监督检验检疫总局

前 言

本标准代替 GB/T 601—1988《化学试剂 滴定分析(容量分析)用标准溶液的制备》。

本标准与 GB/T 601—1988 相比主要变化如下：

- 标准名称修改为“化学试剂 标准滴定溶液的制备”；
- 增加了对滴定速度的规定(本版的 3.3)；
- 调整了称量的精度(1988 年版的 4.1.2.1、4.2.2.1、4.3.2.1、4.6.2.1、4.9.2.1、4.12.2.1、4.14.2.1、4.15.2.1、4.20.2.1、4.21.2.1、4.22.2.1、4.23.2.1；本版的 3.4)；
- 调整了标定的精密度的要求(1988 年版的 3.6；本版的 3.6)；
- 取消了“比较”法(1988 年版的 3.6、3.7、4.1.3、4.2.3、4.3.3、4.6.3、4.9.3、4.12.3、4.14.3、4.20.3、4.21.3)；
- 增加了“本标准中标准滴定溶液浓度平均值的扩展不确定度一般不应大于 0.2%，可根据需要报出，其计算参见附录 B。”(本版的 3.7、附录 B)；
- 增加了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或直接制备的规定(本版的 3.8)；
- 增加了对贮存容器的要求(本版的 3.11)；
- 调整了的工作基准试剂的摩尔质量的有效位数(1988 年版的 4.1.2.2、4.2.2.2、4.3.2.2、4.6.2.2、4.9.2.2、4.12.2.2、4.14.2.2、4.20.2.2、4.21.2.2、4.22.2.2、4.23.2.2；本版的 4.1.2、4.2.2、4.3.2、4.6.2、4.9.2.1、4.12.2、4.14.2、4.20.2.1、4.21.2、4.22.2、4.23.2)；
- 重铬酸钾标准滴定溶液、碘酸钾标准滴定溶液和氯化钠标准滴定溶液的制备增加了方法二(用工作基准试剂直接配制)(本版的 4.5.2、4.10.2、4.19.2)；
- 碘标准滴定溶液和硫氰酸钠标准滴定溶液的标定增加了方法二(本版的 4.9.2.2、4.20.2.2)；
- 修改了硫代硫酸钠标准滴定溶液配制方法和溴标准滴定溶液的基本单元(1988 年版的 4.6.1、4.7；本版的 4.6.1、4.7)；
- 修改了氯化锌标准滴定溶液、氯化镁标准滴定溶液和硫氰酸钠标准滴定溶液的标定方法(1988 年版的 4.16、4.17、4.20；本版的 4.16、4.17、4.20)；
- 高氯酸标准滴定溶液的配制增加了方法二(本版的 4.23)；
- 增加了“氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液”(本版的 4.24)；
- 附录 A 中增加了碳酸钠标准滴定溶液和氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液的补正值(1988 年版的附录 A；本版的附录 A)。

本标准的附录 A 为规范性附录、附录 B 为资料性附录。

本标准由原国家石油和化学工业局提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会化学试剂分会归口。

本标准起草单位：北京化学试剂研究所、成都化学试剂厂。

本标准主要起草人：郝玉林、刘冬霓、王素芳、强京林、关瑞宝、陈俊儒、郭善培。

本标准于 1965 年首次发布，于 1977 年第一次修订，1988 年第二次修订。

化 学 试 剂

标准滴定溶液的制备

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。

本标准适用于制备准确浓度的标准滴定溶液,以供滴定法测定化学试剂的纯度及杂质含量,也可供其他行业选用。

2 规范性引用文件

下列标准中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 603—2002 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB/T 606—1988 化学试剂 水分测定通用方法(卡尔·费休法)(eqv ISO 6353-1:1982)

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

GB/T 9725—1988 化学试剂 电位滴定法通则(eqv ISO 6353-1:1982)

3 一般规定

3.1 本标准除另有规定外,所用试剂的纯度应在分析纯以上,所用制剂及制品,应按 GB/T 603—2002 的规定制备,实验用水应符合 GB/T 6682—1992 中三级水的规格。

3.2 本标准制备的标准滴定溶液的浓度,除高氯酸外,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有差异,应按附录 A 补正。标准滴定溶液标定、直接制备和使用时所分析天平、砝码、滴定管、容量瓶、单标线吸管等均须定期校正。

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的数值小于等于 0.5 g 时,按精确至 0.01 mg 称量;数值大于 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值应在规定浓度值的±5%范围以内。

3.6 标定标准滴定溶液的浓度时,须两人进行实验,分别各做四平行,每人四平行测定结果极差的相对值¹⁾不得大于重复性临界极差 $[C, R_{95}(4)]$ 的相对值²⁾0.15%,两人共八平行测定结果极差的相对值不得大于重复性临界极差 $[C, R_{95}(8)]$ 的相对值 0.18%。取两人八平行测定结果的平均值为测定结果。在运算过程中保留五位有效数字,浓度值报出结果取四位有效数字。

3.7 本标准中标准滴定溶液浓度平均值的扩展不确定度一般不应大于 0.2%,可根据需要报出,其计算参见附录 B(资料性附录)。

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值的准确度有更高

1) 极差的相对值是指测定结果的极差值与浓度平均值的比值,以“%”表示。

2) 重复性临界极差 $[C, R_{95}(n)]$ 的定义见 GB/T 11792—1989。重复性临界极差的相对值是指重复性临界极差与浓度平均值的比值,以“%”表示。

要求时,可使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或直接制备,并在计算标准滴定溶液浓度值时,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等于 0.02 mol/L 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。

3.10 除另有规定外,标准滴定溶液在常温(15℃~25℃)下保存时间一般不超过两个月。当溶液出现浑浊、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(%)表示的均为质量分数,只有乙醇(95%)中的(%)为体积分数。

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,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 的规定称取于 105℃~110℃电烘箱中干燥至恒重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),用配制好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 $[c(\text{NaOH})]$,数值以摩尔每升(mol/L)表示,按式(1)计算:

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

式中:

m ——邻苯二甲酸氢钾的质量的准确数值,单位为克(g);

V_1 ——氢氧化钠溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验氢氧化钠溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

M ——邻苯二甲酸氢钾的摩尔质量的数值,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 的规定称取于 $270^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 高温炉中灼烧至恒重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,用配制好的盐酸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 $[c(\text{HCl})]$,数值以摩尔每升 (mol/L) 表示,按式(2)计算:

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

式中:

m ——无水碳酸钠的质量的准确数值,单位为克(g);

V_1 ——盐酸溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验盐酸溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

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

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 $[c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)]/(\text{mol/L})$	硫酸的体积 V/mL
1	30
0.5	15
0.1	3

4.3.2 标定

按表 6 的规定称取于 $270^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 高温炉中灼烧至恒重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,用配制好的硫酸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。同时做空白试验。

表 6

硫酸标准滴定溶液的浓度 $[c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)]/(\text{mol/L})$	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 $[c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)]$,数值以摩尔每升(mol/L)表示,按式(3)计算:

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

式中:

m ——无水碳酸钠的质量的准确数值,单位为克(g);

V_1 ——硫酸溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验硫酸溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

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

4.4 碳酸钠标准滴定溶液

4.4.1 配制

按表7的规定称取无水碳酸钠,溶于1 000 mL水中,摇匀。

表 7

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

4.4.2 标定

量取35.00 mL~40.00 mL配制好的碳酸钠溶液,加表8规定体积的水,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,冷却后继续滴定至溶液再呈暗红色。

表 8

碳酸钠标准滴定溶液的浓度 $[c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3)]/(\text{mol/L})$	加入水的体积 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 $[c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3)]$,数值以摩尔每升(mol/L)表示,按式(4)计算:

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

式中:

V_1 ——盐酸标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

c_1 ——盐酸标准滴定溶液的浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——碳酸钠溶液的体积的准确数值,单位为毫升(mL)。

4.5 重铬酸钾标准滴定溶液

$$c(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.1 \text{ mol/L}$$

4.5.1 方法一

4.5.1.1 配制

称取5 g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配制好的重铬酸钾溶液,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 [$c(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$],数值以摩尔每升(mol/L)表示,按式(5)计算:

$$c(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{(V_1 - V_2)c_1}{V} \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中:

V_1 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

c_1 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——重铬酸钾溶液的体积的准确数值,单位为毫升(mL)。

4.5.2 方法二

称取 $4.90\text{ g} \pm 0.20\text{ g}$ 已在 $120^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 的电烘箱中干燥至恒重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 [$c(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$],数值以摩尔每升(mol/L)表示,按式(6)计算:

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

式中:

m ——重铬酸钾的质量的准确数值,单位为克(g);

V ——重铬酸钾溶液的体积的准确数值,单位为毫升(mL);

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

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 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 无水碳酸钠,溶于 1 000 mL 水中,缓缓煮沸 10 min,冷却。放置两周后过滤。

4.6.2 标定

称取 0.18 g 于 $120^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 干燥至恒重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℃~20℃),用配制好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 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$],数值以摩尔每升(mol/L)表示,按式(7)计算:

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{m \times 1\,000}{(V_1 - V_2)M} \quad \dots\dots\dots(7)$$

式中:

m ——重铬酸钾的质量的准确数值,单位为克(g);

V_1 ——硫代硫酸钠溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验硫代硫酸钠溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

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

4.7 溴标准滴定溶液

$$c(\frac{1}{2}\text{Br}_2)=0.1\text{ mol/L}$$

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

量取 35.00 mL~40.00 mL 配制好的溴溶液,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℃~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。

溴标准滴定溶液的浓度 [$c(\frac{1}{2}\text{Br}_2)$], 数值以摩尔每升(mol/L)表示,按式(8)计算:

$$c(\frac{1}{2}\text{Br}_2) = \frac{(V_1 - V_2)c_1}{V} \quad \dots\dots\dots(8)$$

式中:

V_1 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

c_1 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——溴溶液的体积的准确数值,单位为毫升(mL)。

4.8 溴酸钾标准滴定溶液

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

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 配制好的溴酸钾溶液,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℃~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。

溴酸钾标准滴定溶液的浓度 [$c(\frac{1}{6}\text{KBrO}_3)$], 数值以摩尔每升(mol/L)表示,按式(9)计算:

$$c(\frac{1}{6}\text{KBrO}_3) = \frac{(V_1 - V_2)c_1}{V} \quad \dots\dots\dots(9)$$

式中:

V_1 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

c_1 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——溴酸钾溶液的体积的准确数值,单位为毫升(mL)。

4.9 碘标准滴定溶液

$$c(\frac{1}{2}\text{I}_2)=0.1\text{ mol/L}$$

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,贮存于棕色瓶中。

4.9.2 标定

4.9.2.1 方法一

称取 0.18 g 预先在硫酸干燥器中干燥至恒重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 [$c(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4)=1 \text{ mol/L}$] 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),用配制好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 [$c(\frac{1}{2} \text{I}_2)$], 数值以摩尔每升 (mol/L) 表示,按式 (10) 计算:

$$c(\frac{1}{2} \text{I}_2) = \frac{m \times 1\,000}{(V_1 - V_2)M} \quad \dots\dots\dots (10)$$

式中:

m ——三氧化二砷的质量的准确数值,单位为克 (g);

V_1 ——碘溶液的体积的数值,单位为毫升 (mL);

V_2 ——空白试验碘溶液的体积的数值,单位为毫升 (mL);

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

4.9.2.2 方法二

量取 35.00 mL~40.00 mL 配制好的碘溶液,置于碘量瓶中,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。

同时做水所消耗碘的空白试验:取 250 mL 水 (15℃~20℃),加 0.05 mL~0.20 mL 配制好的碘溶液及 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 [$c(\frac{1}{2} \text{I}_2)$], 数值以摩尔每升 (mol/L) 表示,按式 (11) 计算:

$$c(\frac{1}{2} \text{I}_2) = \frac{(V_1 - V_2)c_1}{V_3 - V_4} \quad \dots\dots\dots (11)$$

式中:

V_1 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升 (mL);

V_2 ——空白试验硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升 (mL);

c_1 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度的准确数值,单位为摩尔每升 (mol/L);

V_3 ——碘溶液的体积的准确数值,单位为毫升 (mL);

V_4 ——空白试验中加入的碘溶液的体积的准确数值,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

称取表 9 规定量的碘酸钾,溶于 1 000 mL 水中,摇匀。

表 9

碘酸钾标准滴定溶液 [$c(\frac{1}{6} \text{KIO}_3)$] / (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 10 的规定,取配制好的碘酸钾溶液、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℃~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。

表 10

碘酸钾标准滴定溶液 $[c(\frac{1}{6}\text{KIO}_3)]/(\text{mol/L})$	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 $[c(\frac{1}{6}\text{KIO}_3)]$,数值以摩尔每升(mol/L)表示,按式(12)计算:

$$c(\frac{1}{6}\text{KIO}_3) = \frac{(V_1 - V_2)c_1}{V} \quad \dots\dots\dots(12)$$

式中:

V_1 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

c_1 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——碘酸钾溶液的体积的准确数值,单位为毫升(mL)。

4.10.2 方法二

称取表 11 规定量的已在 $180^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 的电烘箱中干燥至恒重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 11

碘酸钾标准滴定溶液的浓度 $[c(\frac{1}{6}\text{KIO}_3)]/(\text{mol/L})$	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 $[c(\frac{1}{6}\text{KIO}_3)]$,数值以摩尔每升(mol/L)表示,按式(13)计算:

$$c(\frac{1}{6}\text{KIO}_3) = \frac{m \times 1\,000}{VM} \quad \dots\dots\dots(13)$$

式中:

m ——碘酸钾的质量的准确数值,单位为克(g);

V ——碘酸钾溶液的体积的准确数值,单位为毫升(mL);

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

4.11 草酸标准滴定溶液

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

4.11.1 配制

称取 6.4 g 草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),溶于 1 000 mL 水中,摇匀。

4.11.2 标定

量取 35.00 mL~40.00 mL 配制好的草酸溶液,加 100 mL 硫酸溶液(8+92),用高锰酸钾标准滴定溶液 $[c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4)=0.1\text{ mol/L}]$ 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。

草酸标准滴定溶液的浓度 $[c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)]$,数值以摩尔每升(mol/L)表示,按式(14)计算:

$$c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{(V_1 - V_2)c_1}{V} \quad \dots\dots\dots(14)$$

式中:

V_1 ——高锰酸钾标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验高锰酸钾标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

c_1 ——高锰酸钾标准滴定溶液的浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——草酸溶液的体积的准确数值,单位为毫升(mL)。

4.12 高锰酸钾标准滴定溶液

$$c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$$

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,于暗处放置两周,用已处理过的 4 号玻璃滤坩过滤。贮存于棕色瓶中。

玻璃滤坩的处理是指玻璃滤坩在同样浓度的高锰酸钾溶液中缓缓煮沸 5 min。

4.12.2 标定

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

高锰酸钾标准滴定溶液的浓度 $[c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4)]$,数值以摩尔每升(mol/L)表示,按式(15)计算:

$$c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) = \frac{m \times 1\,000}{(V_1 - V_2)M} \quad \dots\dots\dots(15)$$

式中:

m ——草酸钠的质量的准确数值,单位为克(g);

V_1 ——高锰酸钾溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验高锰酸钾溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

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

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 300 mL 硫酸溶液(20%)中,加 700 mL 水,摇匀。

4.13.2 标定

量取 35.00 mL~40.00 mL 配制好的硫酸亚铁铵溶液,加 25 mL 无氧的水,用高锰酸钾标准滴定溶液 $[c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}]$ 滴定至溶液呈粉红色,并保持 30 s。临用前标定。

硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度 $\{c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]\}$,数值以摩尔每升(mol/L)表示,按式(16)计算:

$$c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] = \frac{V_1 c_1}{V} \quad \dots\dots\dots(16)$$

式中:

V_1 ——高锰酸钾标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

c_1 ——高锰酸钾标准滴定溶液的浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——硫酸亚铁铵溶液的体积的准确数值,单位为毫升(mL)。

4.14 硫酸铈(或硫酸铈铵)标准滴定溶液

$$c[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2]=0.1 \text{ mol/L}, c[2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ce}(\text{SO}_4)_2]=0.1 \text{ mol/L}$$

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 650 mL 水, 摇匀。

4.14.2 标定

称取 0.25 g 于 105℃~110℃电烘箱中干燥至恒重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℃~70℃, 用配制好的硫酸铈(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桔红色, 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), 数值以摩尔每升(mol/L)表示, 按式(17)计算:

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

式中:

m ——草酸钠的质量的准确数值, 单位为克(g);

V_1 ——硫酸铈(或硫酸铈铵)溶液的体积的数值, 单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验硫酸铈(或硫酸铈铵)溶液的体积的数值, 单位为毫升(mL);

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

4.15 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液

4.15.1 配制

按表 12 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 12

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

4.15.2 标定

4.15.2.1 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 13 的规定量称取于 800℃±50℃的高温炉中灼烧至恒重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%)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。同时做空白试验。

表 13

乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的浓度 $[c(\text{EDTA})]/(\text{mol/L})$	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 $[c(\text{EDTA})]$, 数值以摩尔每升(mol/L)表示, 按式(18)计算:

$$c(\text{EDTA}) = \frac{m \times 1\,000}{(V_1 - V_2)M} \quad \dots\dots\dots (18)$$

式中:

m ——氧化锌的质量的准确数值,单位为克(g);

V_1 ——乙二胺四乙酸二钠溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验乙二胺四乙酸二钠溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

M ——氧化锌的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol) [$M(\text{ZnO})=81.39$].

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

称取 0.42 g 于 $800^\circ\text{C} \pm 50^\circ\text{C}$ 的高温炉中灼烧至恒重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%)调节溶液 pH 至 7~8,加 10 mL 氨-氯化铵缓冲溶液甲(pH $\approx$ 10)及 5 滴铬黑 T 指示液(5 g/L),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 [$c(\text{EDTA})$], 数值以摩尔每升(mol/L)表示,按式(19)计算:

$$c(\text{EDTA}) = \frac{m \times \frac{V_1}{250} \times 1000}{(V_2 - V_3)M} \quad \dots\dots\dots(19)$$

式中:

m ——氧化锌的质量的准确数值,单位为克(g);

V_1 ——氧化锌溶液的体积的准确数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——乙二胺四乙酸二钠溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_3 ——空白试验乙二胺四乙酸二钠溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

M ——氧化锌的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol) [$M(\text{ZnO})=81.39$].

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 1 000 mL 盐酸溶液(1+2 000)中,摇匀。

4.16.2 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 $\approx$ 10),用配制好的氯化锌溶液滴定,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。

氯化锌标准滴定溶液的浓度 [$c(\text{ZnCl}_2)$], 数值以摩尔每升(mol/L)表示,按式(20)计算:

$$c(\text{ZnCl}_2) = \frac{m \times 1000}{(V_1 - V_2)M} \quad \dots\dots\dots(20)$$

式中:

m ——乙二胺四乙酸二钠的质量的准确数值,单位为克(g);

V_1 ——氯化锌溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验氯化锌溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

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

4.17 氯化镁(或硫酸镁)标准滴定溶液

$c(\text{MgCl}_2)=0.1 \text{ mol/L}$ 、 $c(\text{MgSO}_4)=0.1 \text{ mol/L}$

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 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),数值以摩尔每升(mol/L)表示,按式(21)计算:

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

式中:

m ——乙二胺四乙酸二钠的质量的准确数值,单位为克(g);

V_1 ——氯化镁(或硫酸镁)溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验氯化镁(或硫酸镁)溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

M ——乙二胺四乙酸二钠的摩尔质量的数值,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 配制好的硝酸铅溶液,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。

硝酸铅标准滴定溶液的浓度 [$c[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$], 数值以摩尔每升(mol/L)表示,按式(22)计算:

$$c[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = \frac{V_1 c_1}{V} \quad \dots\dots\dots (22)$$

式中:

V_1 ——乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

c_1 ——乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——硝酸铅溶液的体积的准确数值,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—1988 的规定测定。其中:量取 35.00 mL~40.00 mL 配制好的氯化钠溶液,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,并按 GB/T 9725—1988 中 6.2.2 条的规定计算 V_0 。

氯化钠标准滴定溶液的浓度 [$c(\text{NaCl})$], 数值以摩尔每升(mol/L)表示,按式(23)计算:

$$c(\text{NaCl}) = \frac{V_0 c_1}{V} \quad \dots\dots\dots (23)$$

式中:

V_0 ——硝酸银标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

c_1 ——硝酸银标准滴定溶液的浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——氯化钠溶液的体积的准确数值,单位为毫升(mL)。

4.19.2 方法二

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

氯化钠标准滴定溶液的浓度 $[c(\text{NaCl})]$, 数值以摩尔每升 (mol/L) 表示, 按式 (24) 计算:

$$c(\text{NaCl}) = \frac{m \times 1\,000}{VM} \quad \dots\dots\dots (24)$$

式中:

m ——氯化钠的质量的准确数值, 单位为克 (g);

V ——氯化钠溶液的体积的准确数值, 单位为毫升 (mL);

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

4.20 硫氰酸钠(或硫氰酸钾或硫氰酸铵)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 $1\,000\text{ mL}$ 水中, 摇匀。

4.20.2 标定

4.20.2.1 方法一

按 GB/T 9725—1988 的规定测定。其中: 称取 0.6 g 于硫酸干燥器中干燥至恒重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, 用配制好的硫氰酸钠(或硫氰酸钾或硫氰酸铵)溶液滴定, 并按 GB/T 9725—1988 中 6.2.2 条的规定计算 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), 数值以摩尔每升 (mol/L) 表示, 按式 (25) 计算:

$$c = \frac{m \times 1\,000}{V_0 M} \quad \dots\dots\dots (25)$$

式中:

m ——硝酸银的质量的准确数值, 单位为克 (g);

V_0 ——硫氰酸钠(或硫氰酸钾或硫氰酸铵)溶液的体积的数值, 单位为毫升 (mL);

M ——硝酸银的摩尔质量的数值, 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—1988 的规定测定。其中: 量取 $35.00\text{ mL} \sim 40.00\text{ mL}$ 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, 用配制好的硫氰酸钠(或硫氰酸钾或硫氰酸铵)溶液滴定, 并按 GB/T 9725—1988 中 6.2.2 条的规定计算 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), 数值以摩尔每升 (mol/L) 表示, 按式 (26) 计算:

$$c = \frac{V_{c1}}{V_0} \quad \dots\dots\dots (26)$$

式中:

V ——硝酸银标准滴定溶液的体积的准确数值, 单位为毫升 (mL);

c_1 ——硝酸银标准滴定溶液的浓度的准确数值, 单位为摩尔每升 (mol/L);

V_0 ——硫氰酸钠(或硫氰酸钾或硫氰酸铵)溶液的体积的准确数值, 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。溶液贮存于棕色瓶中。

4.21.2 标定

按 GB/T 9725—1988 的规定测定。其中:称取 0.22 g 于 500℃~600℃ 的高温炉中灼烧至恒重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,用配制好的硝酸银溶液滴定。按 GB/T 9725—1988 中 6.2.2 条的规定计算 V_0 。

硝酸银标准滴定溶液的浓度 $[c(\text{AgNO}_3)]$,数值以摩尔每升(mol/L)表示,按式(27)计算:

$$c(\text{AgNO}_3) = \frac{m \times 1\,000}{V_0 M} \quad \dots\dots\dots (27)$$

式中:

m ——氯化钠的质量的准确数值,单位为克(g);

V_0 ——硝酸银溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

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

4.22 亚硝酸钠标准滴定溶液

4.22.1 配制

按表 14 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 14

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

4.22.2 标定

按表 15 的规定称取于 120℃±2℃ 的电烘箱中干燥至恒重的工作基准试剂无水对氨基苯磺酸,加氨水溶解,加 200 mL 水及 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,在搅拌下于 15℃~20℃ 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,并不再回复时为滴定终点。临用前标定。

表 15

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

亚硝酸钠标准滴定溶液的浓度 $[c(\text{NaNO}_2)]$,数值以摩尔每升(mol/L)表示,按式(28)计算:

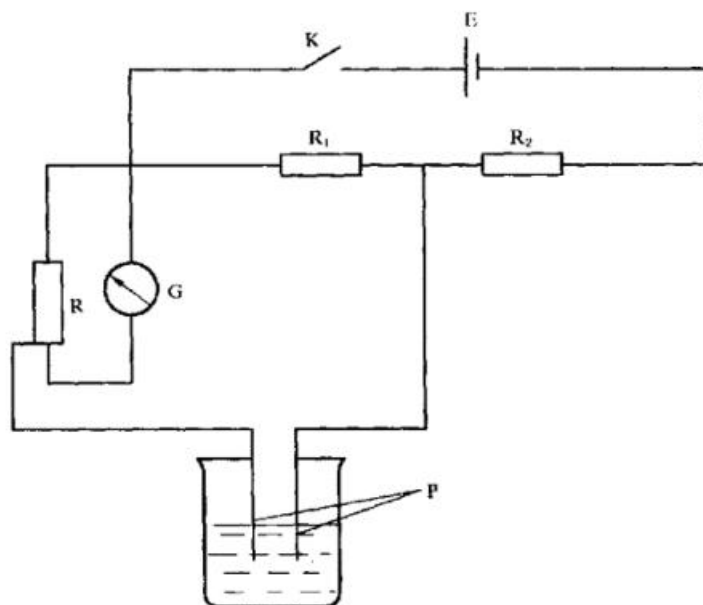
$$c(\text{NaNO}_2) = \frac{m \times 1\,000}{VM} \quad \dots\dots\dots (28)$$

式中:

m ——无水对氨基苯磺酸的质量的准确数值,单位为克(g);

V ——亚硝酸钠溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

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



- 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

4.23 高氯酸标准滴定溶液

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

4.23.1 配制

4.23.1.1 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。

4.23.1.2 方法二³⁾

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 10 mL,按 GB/T 606—1988 的规定测定水的质量分数,每次 5 mL,用吡啶做溶剂。以两平行测定结果的平均值(X_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),数值以毫升(mL)表示,按式(29)计算:

$$V = 5\,320 \times w_1 - 2.8 \quad \dots\dots\dots (29)$$

式中:

w_1 ——未加乙酸酐的高氯酸溶液中的水的质量分数,数值以%表示。

4.23.2 标定

称取 0.75 g 于 105℃~110℃的电烘箱中干燥至恒重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),用配制好的高氯酸溶

3) 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%。

液滴定至溶液由紫色变为蓝色(微带紫色)。临用前标定。

标定温度下高氯酸标准滴定溶液的浓度 $[c(\text{HClO}_4)]$,数值以摩尔每升(mol/L)表示,按式(30)计算:

$$c(\text{HClO}_4) = \frac{m \times 1\,000}{VM} \quad \dots\dots\dots (30)$$

式中:

m ——邻苯二甲酸氢钾的质量的准确数值,单位为克(g);

V ——高氯酸溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

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

4.23.3 修正方法

使用高氯酸标准滴定溶液时的温度应与标定时的温度相同;若温度不相同,应将高氯酸标准滴定溶液的浓度修正到使用温度下的浓度的数值。

高氯酸标准滴定溶液修正后的浓度 $[c_1(\text{HClO}_4)]$,数值以摩尔每升(mol/L)表示,按式(31)计算:

$$c_1(\text{HClO}_4) = \frac{c}{1 + 0.001\,1(t_1 - t)} \quad \dots\dots\dots (31)$$

式中:

c ——标定温度下高氯酸标准滴定溶液的浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

t_1 ——使用时高氯酸标准滴定溶液的温度的数值,单位为摄氏度(°C);

t ——标定高氯酸标准滴定溶液的温度的数值,单位为摄氏度(°C);

0.001 1——高氯酸标准滴定溶液每改变1°C时的体积膨胀系数。

4.24 氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液

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

4.24.1 配制

称取8 g 氢氧化钾,置于聚乙烯容器中,加少量水(约5 mL)溶解,用乙醇(95%)稀释至1 000 mL,密闭放置24 h。用塑料管虹吸上层清液至另一聚乙烯容器中。

4.24.2 标定

称取0.75 g 于105°C~110°C电烘箱中干燥至恒重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),用配制好的氢氧化钾-乙醇溶液滴定至溶液呈粉红色,同时做空白试验。临用前标定。

氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液的浓度 $[c(\text{KOH})]$,数值以摩尔每升(mol/L)表示,按式(32)计算:

$$c(\text{KOH}) = \frac{m \times 1\,000}{(V_1 - V_2)M} \quad \dots\dots\dots (32)$$

式中:

m ——邻苯二甲酸氢钾的质量的准确数值,单位为克(g);

V_1 ——氢氧化钾-乙醇溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验氢氧化钾-乙醇溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

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

附录 A

(规范性附录)

不同温度下标准滴定溶液的体积的补正值

不同温度下标准滴定溶液的体积的补正值,按表 A.1 计算。

表 A.1

单位为毫升每升(mL/L)

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 $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)=$ 0.5 mol/L、 氢氧化钠溶液 $c(\text{NaOH})=$ 0.5 mol/L	硫酸溶液 $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)=$ 1 mol/L、 氢氧化钠溶液 $c(\text{NaOH})=$ 1 mol/L	碳酸钠溶液 $c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3)$ $=1\text{ mol/L}$	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
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 $[c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)=1\text{ mol/L}]$ 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:

$$V_{20}=40.00-\frac{1.5}{1000}\times 40.00=39.94(\text{mL})$$

附录 B

(资料性附录)

标准滴定溶液浓度平均值不确定度的计算

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

B.1 标准滴定溶液的标定方法

本标准中标准滴定溶液浓度的标定方法大体上有四种方式:第一种是用工作基准试剂标定标准滴定溶液的浓度;第二种是用标准滴定溶液标定标准滴定溶液的浓度;第三种是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;第四种是用工作基准试剂直接制备的标准滴定溶液。因此,不确定度的计算也分为四种。

B.1.1 第一种方式

包括:氢氧化钠、盐酸、硫酸、硫代硫酸钠、碘、高锰酸钾、硫酸铈、乙二胺四乙酸二钠[$c(\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$ 、 0.05 mol/L]、高氯酸、硫氰酸钠、硝酸银、亚硝酸钠、氯化锌、氯化镁、氢氧化钾-乙醇共 15 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值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,将其纯度值的质量分数代入计算式中,因此计算标准滴定溶液的浓度值(c),数值以摩尔每升(mol/L)表示,按式(B.1)计算:

$$c = \frac{mw \times 1000}{(V_1 - V_2)M} \quad \text{..... (B.1)}$$

式中:

m ——工作基准试剂的质量的准确数值,单位为克(g);

w ——工作基准试剂的质量分数的数值,%;

V_1 ——被标定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验被标定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

M ——工作基准试剂的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)。

B.1.2 第二种方式

包括:碳酸钠、重铬酸钾、溴、溴酸钾、碘酸钾、草酸、硫酸亚铁铵、硝酸铅、氯化钠共 9 种标准滴定溶液。

计算标准滴定溶液的浓度值(c),数值以摩尔每升(mol/L)表示,按式(B.2)计算:

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

式中:

V_1 ——标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

c_1 ——标准滴定溶液的浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——被标定标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL)。

B.1.3 第三种方式

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

计算标准滴定溶液的浓度值(c),数值以摩尔每升(mol/L)表示,按式(B.3)计算:

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

式中:

m ——工作基准试剂的质量的准确数值,单位为克(g);

V_3 ——工作基准试剂溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_4 ——量取工作基准试剂溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

w ——工作基准试剂的质量分数的数值,%;

V_1 ——被标定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验被标定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

M ——工作基准试剂的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)。

B.1.4 第四种方式

包括:重铬酸钾、碘酸钾、氯化钠共3种标准滴定溶液。

计算标准滴定溶液的浓度值(c),数值以摩尔每升(mol/L)表示,按式(B.4)计算:

$$c = \frac{mw \times 1\,000}{VM} \dots\dots\dots(\text{B.4})$$

式中:

m ——工作基准试剂的质量的准确数值,单位为克(g);

w ——工作基准试剂的质量分数的数值,%;

V ——标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

M ——工作基准试剂的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)。

B.2 扩展不确定度的计算

B.2.1 标准滴定溶液浓度平均值的扩展不确定度 $[U(\bar{c})]$,按式(B.5)计算:

$$U(\bar{c}) = k u_c(\bar{c}) \dots\dots\dots(\text{B.5})$$

式中:

k ——包含因子(一般情况下, $k=2$);

$u_c(\bar{c})$ ——标准滴定溶液浓度平均值的合成标准不确定度,单位为摩尔每升(mol/L)。

式(B.5)中:

$$u_c(\bar{c}) = \sqrt{[u_A(\bar{c})]^2 + [u_{CB}(\bar{c})]^2} \dots\dots\dots(\text{B.6})$$

式中:

$u_A(\bar{c})$ ——标准滴定溶液浓度平均值的A类标准不确定度分量,单位为摩尔每升(mol/L);

$u_{CB}(\bar{c})$ ——标准滴定溶液浓度平均值的B类合成标准不确定度分量,单位为摩尔每升(mol/L)。

B.3 用工作基准试剂标定标准滴定溶液浓度平均值不确定度的计算

B.3.1 标准滴定溶液浓度平均值的A类标准不确定度的计算

标准滴定溶液浓度平均值的A类标准不确定度有两种计算方法。

B.3.1.1 标准滴定溶液浓度平均值的A类相对标准不确定度分量 $[u_{Arel}(\bar{c})]$ 估算,按式(B.7)计算:

$$u_{Arel}(\bar{c}) = \frac{\sigma(c)}{\sqrt{8} \times \bar{c}} \dots\dots\dots(\text{B.7})$$

式中:

$\sigma(c)$ ——标准滴定溶液浓度值的总体标准差,单位为摩尔每升(mol/L);

$\bar{c}$ ——两人八平行测定的标准滴定溶液浓度平均值,单位为摩尔每升(mol/L)。

式(B.7)中:

$$\sigma(c) = \frac{[C, R_{95}(8)]}{f(n)} \quad \dots\dots\dots (B.8)$$

式中:

$[C, R_{95}(8)]$ ——两人八平行测定的重复性临界极差,单位为摩尔每升(mol/L);

$f(n)$ ——临界极差系数(由 GB/T 11792—1989 中表 1 查得)。

B.3.1.2 标准滴定溶液浓度平均值的 A 类相对标准不确定度分量的计算

用贝塞尔法计算两人八平行测定的实验标准差后,标准滴定溶液浓度平均值的 A 类相对标准不确定度分量 $[u_{Arel}(\bar{c})]$,按式(B.9)计算:

$$u_{Arel}(\bar{c}) = \frac{s(c)}{\sqrt{8} \times \bar{c}} \quad \dots\dots\dots (B.9)$$

式中:

$s(c)$ ——两人八平行测定结果的实验标准差,单位为摩尔每升(mol/L);

$\bar{c}$ ——两人八平行测定的标准滴定溶液浓度平均值,单位为摩尔每升(mol/L)。

B.3.2 标准滴定溶液浓度平均值的 B 类相对合成标准不确定度分量的计算

以用电子天平称量为例进行不确定度的计算。

根据式(B.1),标准滴定溶液浓度平均值的 B 类相对合成标准不确定度分量 $[u_{Brel}(\bar{c})]$,按式(B.10)计算:

$$u_{Brel}(\bar{c}) = \sqrt{u_{rel}^2(m) + u_{rel}^2(w) + u_{rel}^2(V_1 - V_2) + u_{rel}^2(M) + u_{rel}^2(r)} \quad \dots\dots\dots (B.10)$$

式中:

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

$u_{rel}(w)$ ——工作基准试剂的质量分数的数值的相对标准不确定度分量;

$u_{rel}(V_1 - V_2)$ ——被标定溶液体积的数值的相对标准不确定度分量;

$u_{rel}(M)$ ——工作基准试剂摩尔质量的数值的相对标准不确定度分量;

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

B.3.2.1 工作基准试剂质量的数值的相对标准不确定度分量 $[u_{rel}(m)]$,按式(B.11)计算:

$$u_{rel}(m) = \frac{u(m)}{m} \quad \dots\dots\dots (B.11)$$

式中:

$u(m)$ ——工作基准试剂质量的数值的标准不确定度分量,单位为克(g);

m ——工作基准试剂质量的数值,单位为克(g)。

式(B.11)中:

$$u(m) = \sqrt{2 \times \left(\frac{a}{k}\right)^2} \quad (\text{按均匀分布, } k = \sqrt{3}) \quad \dots\dots\dots (B.12)$$

式中:

a ——电子天平的最大允许误差,单位为克(g)。

B.3.2.2 工作基准试剂的质量分数的数值的相对标准不确定度分量 $[u_{rel}(w)]$,按式(B.13)计算:

$$u_{rel}(w) = \frac{\sqrt{u^2(w) + u^2(w_i)}}{w} \quad \dots\dots\dots (B.13)$$

式中:

$u(w)$ ——工作基准试剂的质量分数的数值的标准不确定度分量,%;

$u(w_i)$ ——工作基准试剂的质量分数的数值范围的标准不确定度分量(标准物质不包含此项),%;

w ——工作基准试剂的质量分数的数值,%。

式(B.13)中:

$$u(w) = \frac{U}{k} \quad \dots\dots\dots (\text{B.14})$$

式中:

U ——工作基准试剂的质量分数的数值的扩展不确定度(总不确定度), %;

k ——包含因子(一般情况下, $k=2$)。

式(B.13)中:

$$u(w_i) = \frac{a}{k} \text{ (按均匀分布, } k = \sqrt{3} \text{)} \quad \dots\dots\dots (\text{B.15})$$

式中:

a ——工作基准试剂的质量分数的数值范围的半宽, %;

B.3.2.3 被标定溶液体积的数值的相对标准不确定度分量

被标定溶液体积的相对标准不确定度分量 $[u_{\text{rel}}(V_1 - V_2)]$, 应按式(B.16)计算:

$$u_{\text{rel}}(V_1 - V_2) = \frac{\sqrt{u^2(V_1) + u^2(V_2)}}{V_1 - V_2} \quad \dots\dots\dots (\text{B.16})$$

式中:

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

$V_1 - V_2$ ——被标定溶液实际消耗的体积的数值, 单位为毫升(mL)。

经必要的省略, 被标定溶液体积的数值的相对标准不确定度分量 $[u_{\text{rel}}(V_1 - V_2)]$, 按式(B.17)计算:

$$u_{\text{rel}}(V_1 - V_2) = \frac{\sqrt{u_1^2(V) + u_2^2(V) + u_3^2(V) + u_4^2(V)}}{V_1 - V_2} \quad \dots\dots\dots (\text{B.17})$$

式中:

$u_1(V)$ ——称量水校正滴定管体积时引入的标准不确定度分量, 单位为毫升(mL);

$u_2(V)$ ——由内插法确定被标定溶液体积校正值时引入的标准不确定度分量, 单位为毫升(mL);

$u_3(V)$ ——被标定溶液体积校正值修约误差引入的标准不确定度分量, 单位为毫升(mL);

$u_4(V)$ ——温度补正值的修约误差引入的标准不确定度分量, 单位为毫升(mL);

V_1 ——被标定溶液体积的数值, 单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验被标定溶液体积的数值, 单位为毫升(mL)。

B.3.2.3.1 称量水校正滴定管体积时引入的标准不确定度分量 $[u_1(V)]$

JJG 196—1990 规定: 量器在标准温度 20℃ 时的实际体积的数值(V_{20}), 单位为毫升(mL), 按式(B.18)计算:

$$V_{20} = V_0 + \frac{m_0 - m}{\rho_w} \quad \dots\dots\dots (\text{B.18})$$

式中:

V_0 ——量器标称体积的数值, 单位为毫升(mL);

m_0 ——称得纯水的质量的数值, 单位为克(g);

m ——衡量法用表中查得纯水质量的数值, 单位为克(g);

ρ_w ——纯水在 t ℃ 时密度的数值, 单位为克每毫升(g/mL)。

则被标定溶液体积校正值应为:

$$V = \frac{m_0 - m}{\rho_w} \quad \dots\dots\dots (\text{B.19})$$

故称量水校正滴定管体积时引入的相对标准不确定度分量 $u_{1\text{rel}}(V)$, 按(B.20)计算:

$$u_{1\text{rel}}(V) = \sqrt{[u_{\text{rel}}(m_0 - m)]^2 + [u_{\text{rel}}(\rho_w)]^2} \dots\dots\dots (\text{B. 20})$$

式中:

$u_{\text{rel}}(m_0 - m)$ ——称量纯水的质量的数值与衡量法用表中查得纯水质量的数值的差值的相对标准不确定度分量;

$u_{\text{rel}}(\rho_w)$ ——纯水密度值引入的相对标准不确定度分量。

其中: m 是JJG 196—1990《国家计量检定规程常用玻璃量器》中提供的一定容量、温度、空气密度、玻璃体积膨胀系数下纯水的质量,故视其为真值,其标准不确定度分量为零,但存在纯水质量的数值修约引入的标准不确定度分量。

式(B. 20)中:

$$u_{\text{rel}}(m_0 - m) = \frac{\sqrt{u^2(m_0) + u^2(m)}}{m_0 - m} \dots\dots\dots (\text{B. 21})$$

式中:

$u(m_0)$ ——称量纯水质量的数值的标准不确定度分量,单位为克(g);

$u(m)$ ——衡量法用表中查得纯水质量的数值的标准不确定度分量,单位为克(g);

m_0 ——称量纯水的质量的数值,单位为克(g);

m ——衡量法用表中查得纯水质量的数值,单位为克(g)。

式(B. 21)中:

$$u(m_0) = \sqrt{2 \times \left(\frac{a}{k}\right)^2} \text{ (按均匀分布, } k = \sqrt{3} \text{)} \dots\dots\dots (\text{B. 22})$$

式中:

a ——电子天平的最大允许误差,单位为克(g)。

式(B. 21)中:

$$u(m) = \frac{a}{k} \text{ (按均匀分布, } k = \sqrt{3} \text{)} \dots\dots\dots (\text{B. 23})$$

式中:

a ——衡量法用表中查得纯水质量值修约误差区间的半宽,单位为克(g)。

式(B. 20)中:

$$u_{\text{rel}}(\rho_w) = \frac{u(\rho_w)}{\rho_w} \dots\dots\dots (\text{B. 24})$$

式中:

$u(\rho_w)$ ——纯水密度值引入的标准不确定度分量,单位为克每毫升(g/mL);

ρ_w ——纯水在 $t^\circ\text{C}$ 时的密度的数值,单位为克每毫升(g/mL)。

式(B. 24)中:

$$u(\rho_w) = \frac{a}{k} \text{ (按均匀分布, } k = \sqrt{3} \text{)} \dots\dots\dots (\text{B. 25})$$

式中:

a ——纯水密度值修约误差区间的半宽,单位为克每毫升(g/mL)。

将 $u_{\text{rel}}(m_0 - m)$ 、 $u_{\text{rel}}(\rho_w)$ 代入式(B.20)中,即得 $u_{1\text{rel}}(V)$ 。则称量水校正滴定管体积值时引入的标准不确定度分量 $u_1(V)$,按式(B. 26)计算:

$$u_1(V) = \frac{m_0 - m}{\rho_w} \times u_{1\text{rel}}(V) \dots\dots\dots (\text{B. 26})$$

B. 3. 2. 3. 2 由内插法确定被标定溶液体积校正值时引入的标准不确定度分量 $[u_2(V)]$,数值以毫升(mL)表示,按式(B. 27)计算:

$$u_2(V) = \frac{a}{k} \text{ (按三角分布, } k = \sqrt{6} \text{)} \quad \dots\dots\dots (\text{B. 27})$$

式中:

a ——大于被标定溶液体积的数值与小于被标定溶液体积的数值两校正点校正值差值的一半,单位为毫升(mL)。

B. 3. 2. 3. 3 被标定溶液体积校正值修约误差引入的标准不确定度分量 $[u_3(V)]$,数值以毫升(mL)表示,按式(B. 28)计算:

$$u_3(V) = \frac{a}{k} \text{ (按均匀分布, } k = \sqrt{3} \text{)} \quad \dots\dots\dots (\text{B. 28})$$

式中:

a ——滴定管校正值的修约误差区间的半宽,单位为毫升(mL)。

B. 3. 2. 3. 4 温度补正值的修约误差引入的标准不确定度分量 $[u_4(V)]$,数值以毫升(mL)表示,按式(B. 29)计算:

$$u_4(V) = \frac{aV_1}{k \times 1\,000} \text{ (按均匀分布, } k = \sqrt{3} \text{)} \quad \dots\dots\dots (\text{B. 29})$$

式中:

a ——温度补正值的修约误差区间的半宽,单位为毫升每升(mL/L);

V_1 ——被标定溶液体积的数值,单位为毫升(mL)。

将上述 $u_1(V)$ 、 $u_2(V)$ 、 $u_3(V)$ 、 $u_4(V)$ 代入式(B. 17),即得到被标定溶液体积的数值的相对标准不确定度分量。

B. 3. 2. 4 工作基准试剂摩尔质量的数值的相对标准不确定度分量 $[u_{\text{rel}}(M)]$,按式(B. 30)计算:

$$u_{\text{rel}}(M) = \frac{u(M)}{M} \quad \dots\dots\dots (\text{B. 30})$$

式中:

$u(M)$ ——工作基准试剂摩尔质量的数值的标准不确定度分量,单位为克每摩尔(g/mol);

M ——工作基准试剂的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)。

式(B. 30)中:

$$u(M) = \sqrt{u^2(M_1) + u^2(M_2)} \quad \dots\dots\dots (\text{B. 31})$$

式中:

$u(M_1)$ ——工作基准试剂分子中各元素的相对原子质量的数值的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);

$u(M_2)$ ——工作基准试剂摩尔质量的数值的修约误差引入的标准不确定度分量,单位为克每摩尔(g/mol)。

式(B. 31)中:

$$u(M_1) = \sqrt{\sum_{i=1}^n q_i u^2(A_i)} \quad \dots\dots\dots (\text{B. 32})$$

式中:

q_i ——工作基准试剂分子中某元素 A_i 的个数;

$u(A_i)$ ——工作基准试剂分子中某元素相对原子质量的数值的标准不确定度,单位为克每摩尔(g/mol);

n ——工作基准试剂分子中元素的个数。

式(B. 31)中:

$$u(M_2) = \frac{a}{k} \text{ (按均匀分布, } k = \sqrt{3} \text{)} \quad \dots\dots\dots (\text{B. 33})$$

式中:

a ——工作基准试剂摩尔质量的数值的修约误差区间的半宽,单位为克每摩尔(g/mol)。

B.3.2.5 两人八平行测定的标准滴定溶液浓度平均值的修约误差引入的相对标准不确定度分量 $[u_{\text{rel}}(r)]$,按式(B.34)计算:

$$u_{\text{rel}}(r) = \frac{a/k}{\bar{c}} (\text{按均匀分布, } k = \sqrt{3}) \quad \dots\dots\dots (\text{B.34})$$

式中:

a ——两人八平行测定的标准滴定溶液浓度平均值的修约误差区间的半宽,单位为摩尔每升(mol/L);

$\bar{c}$ ——两人八平行测定的标准滴定溶液浓度平均值,单位为摩尔每升(mol/L)。

B.3.2.6 将 $u_{\text{rel}}(m)$ 、 $u_{\text{rel}}(p)$ 、 $u_{\text{rel}}(V_1 - V_2)$ 、 $u_{\text{rel}}(M)$ 、 $u_{\text{rel}}(r)$ 代入式(B10)得到标准滴定溶液浓度平均值的B类合成相对标准不确定度分量 $[u_{\text{cBrel}}(c)]$ 。

B.3.3 标准滴定溶液浓度平均值的扩展不确定度的计算

将B.3.1条、B.3.2条分别求得的标准滴定溶液浓度平均值的A类和B类相对标准不确定度分量 $u_{\text{Arel}}(\bar{c})$ 和 $u_{\text{cBrel}}(\bar{c})$ 乘以浓度平均值 $\bar{c}$ 以后,分别得到A类和B类标准不确定度分量 $u_{\text{A}}(\bar{c})$ 和 $u_{\text{cB}}(\bar{c})$,再代入式(B6)得到标准滴定溶液浓度平均值的合成标准不确定度 $[u_{\text{c}}(\bar{c})]$,将 $[u_{\text{c}}(\bar{c})]$ 代入式(B5),即可求得标准滴定溶液浓度平均值的扩展不确定度。

B.4 标准滴定溶液浓度平均值的扩展不确定度的表示(依据JJF 1059—1999)

示例:

标准滴定溶液浓度平均值的合成标准不确定度 $u_{\text{c}}(\bar{c}) = 5.6 \times 10^{-5}$ mol/L,取包含因子 $k=2$,标准滴定溶液浓度平均值($\bar{c}=0.1$ mol/L)的扩展不确定度 $U = 2 \times 5.6 \times 10^{-5}$ mol/L = 0.000 112 mol/L。

以浓度值的形式表示为:

a) $\bar{c} = 0.100\ 0$ mol/L, $U = 0.000\ 2$ mol/L; $k=2$ 。

b) $\bar{c} = (0.100\ 0 \pm 0.000\ 2)$ mol/L; $k=2$ 。

以浓度值的相对形式表示为:

a) $\bar{c} = 0.100\ 0(1 \pm 2 \times 10^{-3})$ mol/L; $U = 2 \times 10^{-4}$; $k=2$ 。

b) $\bar{c} = 0.100\ 0$ mol/L; $U = 2 \times 10^{-4}$; $k=2$ 。

以上四种表示方法任选其一。

B.5 其他三种方式的不确定度的计算

参考第一种方式的标准滴定溶液浓度平均值不确定度的计算,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平均值的不确定度的计算。

B.6 说明

B.6.1 在标准滴定溶液浓度平均值的不确定度的计算中,未包括终点误差引入的相对标准不确定度分量。使用者可按分析化学原理,计算终点误差引入的相对标准不确定度分量。

B.6.2 在本附录中列出的不确定度分量,有些可以忽略不计,但应验算后确定。

参 考 文 献

- [1] 国家计量技术规范 JJF 1059—1999 测量不确定度评定与表示
 - [2] 国家质量技术监督局计量司组编. 测量不确定度评定与表示指南. 第一版. 中国计量出版社, 2000 年
 - [3] 国家计量检定规程 JJG 196—1990 常用玻璃量器
 - [4] GB/T 11792—1989 测试方法的精密度在重复性或再现性条件下所得测试结果可接受性的检查和最终测试结果的确定
-