

上海第一医学院

SHANG-HAI DIYI YIXUE-YUAN

劳动保健工作手册

LAODONG BAOJIAN GONGZUO SHOUC

(生产性有毒物质检验)

下 册



1960年10月 (837—6156—2)

劳动保健工作手册

下 册 目 录

(生产性有毒物质檢驗)

第一章 实验室必备知識

第一节 天平和砝碼.....1	第三节 玻璃仪器的洗滌.....4
第二节 使用鉚器的規則.....3	第四节 溶液濃度表示方法配制和換算 5

第二章 常 用 仪 器

第一节 光电比色計.....15	第四节 氫离子濃度計.....29
第二节 熒光計.....22	第五节 极譜仪.....38
第三节 分光光度計.....23	

第三章 空气中有害物質測定

I、空气采样.....46	2. 比浊法.....65
第一节 空气采样方法的一般介紹.....46	第三节 鉛.....68
第二节 采样空气体积計算.....52	(1)現場点滴比色法.....68
第三节 空气中有害物質濃度的表示方法.....53	(2)打薩宗比色法.....69
第四节 采样时注意事項.....53	(3)极譜法.....71
II、測定方法.....54	第四节 鉻.....73
第一节 生产环境中灰尘的測定方法.....54	(1)碳酸二苯二肼比色法.....73
1. 重量法.....54	(2)現場点滴比色法.....74
2. 快速靜电測尘法.....57	第五节 汞.....75
3. 光电測尘法.....58	(1)沉淀比色法.....75
4. 滤膜測尘法.....59	(2)打薩宗比色法.....77
5. 計数法.....60	第六节 錳.....78
6. 分散度法.....62	(1)半微量現場比色法.....79
第二节 游离二氧化硅分析法.....63	(2)过錳酸比色法.....79
1. 焦磷酸法.....63	第七节 鋅蒸气.....81
	(1)比浊測定(鉄氰化鉀法).....81

(2)极微量氧化鋅的比浊測定 (安替比林法).....83	第廿一节 苯胺与硝基苯同时存在时的 分別測定..... 119
第八节 鉍(螢光法).....85	第廿二节 硝基苯..... 119
第九节 錳(比色法).....90	(1)偶合比色法..... 119
第十节 氮.....91	(2)极譜法..... 120
第十一节 二氧化氮.....93	(3)吡噪酚兰比色法..... 121
第十二节 氮.....94	第廿三节 三硝基甲苯(T.N.T)..... 123
第十三节 砷化氫.....96	第廿四节 有机磷农药乙基 E605 和甲 基 E605 与对硝基酚共同 存在时的分別測定..... 124
第十四节 氢氰酸.....97	第廿五节 有机磷农药 E605..... 126
(1)苦味酸比色法.....98	第廿六节 有机磷农药 1059..... 128
(2)現場点滴比色法.....99	第廿七节 四羰化鎳..... 130
第十五节 氮氧化物..... 100	第廿八节 四氯化碳..... 131
第十六节 盐酸硫酸蒸气(簡易比色法) 102	第廿九节 四氯乙烯..... 132
第十七节 二氧化硫(比浊法)..... 103	第三十节 硫酸二甲脂..... 133
第十八节 硫化氢..... 105	第卅一节 三聚氮氫..... 136
第十九节 苯..... 106	第卅二节 吡啶..... 138
(1)乙醚丙酮比色法..... 107	第卅三节 丙烯腈..... 139
(2)丁酮改良法..... 108	第卅四节 苯肼..... 141
(3)偶合比色法..... 109	第卅五节 甲醛..... 143
第二十节 苯胺..... 112	(1)品紅亚硫酸比色法..... 143
(1)吡噪酚兰比色法..... 112	(2)甲醛苯胺比色法..... 145
(2)偶合比色法..... 114	
(3)現場点滴比色測定..... 115	
(4)快速測定..... 116	

第四章 快速測定管檢气法

I、总論	第五节 磷化氢..... 164
第一节 快速測定管的类别和基本要 求..... 148	第六节 氮(1)..... 165
第二节 快速測定管的組成及其制备 149	第七节 氮, 溴(2)..... 166
第三节 标准濃度表的繪制和应用... 150	第八节 苯..... 167
第四节 注意事項和影响結果正确性 的因素..... 154	第九节 汽油, 碘甲烷, 醇, 醚..... 170
II、各論	第十节 甲醇, 乙醇, 乙醚, (2) ... 173
第一节 硫化氢..... 157	第十一节 一氧化碳..... 175
第二节 二氧化硫..... 158	第十二节 汞蒸汽..... 181
第三节 氢氰酸, 丙烯腈..... 160	第十三节 二氧化碳..... 183
第四节 氮氧化物(1)..... 161	第十四节 氮(1)..... 185
氮氧化物(2)..... 162	氮(2)..... 186
	第十五节 尿、汗、水中氯离子..... 187

第五章 职业中毒常用临床檢驗

第一节 尿鉛測定·····	190	(1)定性測定——手持分光鏡	
第二节 血中微量鉛的測定·····	191	法·····	205
第三节 尿棕色素定性試驗·····	192	(2)定量分析——光电比色法	206
第四节 血液中心彩紅血球檢查法···	192	第十一节 血中赫恩氏体檢查法(1)···	207
第五节 尿汞的簡易快速測定(1)···	193	人工制成赫恩氏体的方法	
尿中汞的測定(2)·····	195	(2)·····	208
第六节 尿中錳的測定·····	197	第十二节 尿中对氨基酚定性測定·····	208
第七节 尿中硫氰酸盐的測定·····	198	第十三节 尿中对硝基酚的測定·····	209
第八节 尿中硫酸物指数 (Sulfate		第十四节 血液胆硷脂酶簡易測定·····	210
Index)的測定·····	200	第十五节 尿中砷的測定·····	212
(1)Folin 氏重量法·····	200	第十六节 尿中 E605 "Parathion" 之	
(2)容量法·····	201	測定·····	214
第九节 一氧化碳血紅蛋白的測定···	203	第十七节 尿中鏷的測定·····	215
(1)定性測定——手持分光鏡		第十八节 尿中二硫化碳之測定·····	216
法·····	203	第十九节 尿中鉻的測定·····	218
(2)定量分析——分光光度計		第二十节 尿中含矽量的測定·····	220
測定法·····	204	第二十一节 血中矽的測定·····	221
第十节 血液中高鉄血紅蛋白的測定	205	第二十二节 生物組織中錳的測定·····	222

附 录

門捷列也夫周期表·····	224	几种重要緩冲液之配制·····	235
元素原子量表·····	226	成立生产性有毒物質檢驗實驗室应具备	
各种工业毒物在空气中的最高容許濃		的主要物品·····	236
度表·····	227	容量分析中物質的当量·····	239
常見职业病實驗室特殊檢驗项目的正		对数表·····	240
常值·····	229	1.空气中苯醌蒸汽測定·····	244
气体換算成标准状态体积的換算图···	230	2.三氯乙烯測定管·····	246
毫克/升与 PPM 換算数·····	231	3.尿中氯化物測定·····	247
重要指示剂之配制·····	234	編后語·····	250

第一章 實驗室必備知識

第一节 天 平 和 砝 碼

作它量分析(指常量)用的天平称为分析天平,它的特征是能称到十分之一毫克而最大载重量可达一百克(有的可达二百克),因此很明显如果重量不需要称到十分之一毫克,或重量超过最大载重量都不应该使用分析天平。

除了分析天平之外,为不同的目的可使用各种性能不同的天平,它们的感量和最大载量见表1,这些天平各有各的使用方法,因此必须熟习之后,才可以动手使用,否则会招致仪器的损害,一般分析实验室只需要准备前三种。

表1 天平的感量及最大载量

	台 秤	例行天平	分析天平	半微量天平	微量天平	微量化学天平
感 量	0.1	或5毫克	0.1毫克	0.01毫克	0.01毫克	1微克
最大载量	500克或以上	100至1000克	100克	50克	0.5克	20或30

台秤(或药秤)是用以不必很准确的称衡。凡称重无须准确到十分之一克就不须用台秤称衡,如果使用分析天平是不会使分析结果更准确些,反而耗费时间和耗损精密仪器。

例行天平是粗些的分析天平,用于校正容量瓶等容量器皿,和称五克以上的试样或重量滴定管等。试想例行天平的感量是5毫克,称重5克即使用5毫克绝对误差,其相对误差不过千分之一,这已合乎一般分析的准确度。

分析天平感量是十分之一毫克,即万分之一克,所以又称为万分之一天平,下面着重介绍这类天平。

分析天平是分析化学中最基本的工具之一,如果我们不会维护和合理使用天平,天平会受到损害,我们也就不能得到准确的分析数据,以至分析的时间也白白浪费掉。所以可以说这是学分析的人最基本的训练之一。

分析天平的构造:从物理观点,天平的梁仅系一能自由摆动的摆借梁的摆动而决定物体的重量。等臂天平的主要部分是:

(1)梁和三个玛瑙刀口,刀口作三棱形,一个在正中,两个在两端,正中的刀口支持梁,两端的刀口各支持一盘,从中间刀口到两端刀口的距离称为臂,两臂应该等长(实际上两臂长度之差,小于四万分之一)。刀口是天平最重要的部分。天平的灵敏度绝大部分靠它。使用年长日久或使用不当心,使之变钝或受伤均减低灵敏度,甚至不能再使用。梁正中有一长指针下垂,指针摆动可由一标度读出。

(2)支持梁和盘的机构。为保护玛瑙刀口,不用时须将梁和两盘托起,并使刀口和玛瑙平板(右图两端的刀口和平板的位置是倒转的)稍稍离开,取下或放上物体及砝码亦然,尽可能避免不必要的过分磨损或震动刀口。



(3)移动游码的机构,梁上(或在指针上)有一螺絲可以在一定限度内升高或下降,这是用以控制重心位置的升高能提高灵敏度和延长回摆周期下降的作用相反。因受天平设计的限制

所以只能在一定限度內改变其位置，一般由教师或有經驗的工作人員固定之后，就不再更动它，除此之外其他附件如空气或磁阻尼，鏈条作小砝碼，自动加砝碼的机构，投影标度（俗称天平）等等，无非增加称衡的速度或便利，与灵敏度无关。

砝碼：用等臂天平称衡需要一套参比质量，就是砝碼，科学上采用公制（一称米突制）。公制中质量的单位是克，克代表一毫升水在四度时的质量，克以下的单位有分克（dg，十分之一克）；厘克（cg，百分之一克），毫克（mg，千分之一克）；和微克（ μ g，或 γ ，百万分之一克）。一付分析砝碼通常由下列砝碼組成：

克：(100), 50, 20, 10, 10, 5, 2, 2, 1。

毫克：500, 200, 100, 100, 50, 20, 10, 10, 5, 2, 2, 1。

游碼：通常是 10 毫克重者。

每一砝碼上印有重量（省去单位，克或毫克），重量相同的砝碼用星号区分，分析砝碼一般盛在有天鹅絨衬的木盒中，每一砝碼均有专用位置絕不可錯乱放置。不用时应盖好以防尘土侵入。盒內备有小镊，镊尖部分鑲以象牙，骨或塑料，以防磨損砝碼，全部是金属的镊决不能用，更不能直接用手取（或接触）砝碼。

砝碼在使用前应校准。以后每半年或一年須校准一次，全付砝碼虽然不是用一种材料制成的，但校准至在空气中使用时，和黄銅制者一样重，換言之，砝碼間应維持一定比例，即一克砝碼为 10 克砝碼的十分之一而又为五百毫克的兩倍等，有关砝碼的校准可参看，阿列克謝也夫斯基等著：定量分析上册第 106 頁，1955 年高等教育出版社，或参看其它定量分析书。

即使同一付砝碼，同重的两只砝碼，重量也不完全相同。例如美国度量衡局規定的 S 級砝碼一克砝碼可允許有一毫克之差。所以各盒間的砝碼决不可以掉換。更不应遺失（特別要注意小砝碼）。

分析天平的条件：

1. 分析天平应准确：如果兩盘放同样的质量，而梁能恢复原平衡位置和連續称衡同一物体，重量前后相符合时，該天平可称准确。为使其准确梁的兩臂应相等，右臂和右盘重量应等于左臂和左盘之重，必要时可借螺絲調整之（这种螺絲的位置有的在梁的兩端，有的在梁的中部）。連續称衡同一物体，其重量能否相符，主要靠刀口和瑪瑙平板的琢磨是否完善。

2. 天平应稳定：如果使梁偏轉，它应回到原来平衡的位置，而不是任意停在任何位置（这种情形称为亚稳状态），也不是倒下来（这种情形称为不稳状态），这三种情况决定于支点（即中刀口）与摆动部分重心的相对位置，我們应将重心放在支点之下（稳定状态）。如果重心升至与支点重合便是亚稳状态，高于支点便是不稳状态。

3. 天平应灵敏：天平的灵敏度可以在一盘中加一小质量（例如一毫克）所引起的偏轉而表示之。最好調整重心的高度使天平灵敏度在重量改变一毫克时指针移动刻度，也就是标尺每一刻度相当于 0.4 毫克載重的改变。必須指出，过分提高天平的灵敏度不但沒有任何好处，反而有坏处，因灵敏度高到某一值时，出現不規則的現象。

天平使用規則：

1. 天平应放在适宜的地点，最好与實驗室分开，以免烟雾侵害，天平室应选窗向北的房（以免阳光直射），室內温度不应改变过巨，要避免冷或热的强空气流和尘土，天平应置于坚固的台上，竭力避免震动，天平不宜靠近暖气管或窗、灯的位置以使天平兩臂受热均匀不一。

2. 称重之前需注意天平是否放平（天平附有气泡水准仪或鉛垂綫），继用小駝毛刷或洁淨毛笔清洁兩盘和砝碼，并用干淨的布（洗过多次不致落纖維者）拭淨天平的底板。

3. 称时先关天平門,輕輕放下支架任梁摆动。如摆动幅度太小或太大可将梁托起(須揆指针靠近中点),再放下,試驗数次何可以获得适当的摆动幅度,有时开启边門,招手生风,使之摆动。唯决不可用镊子碰盘。如指针倒向一边,就立即将梁慢慢托起,系統更換砝碼(由大到小)。最后用游碼使之約达平衡,記錄摆动幅度后,立即将梁輕輕托起,記錄所用砝碼及总重量,清点砝碼盒中的空位置,以茲复核总重量,继取出物体及将砝碼送回原处,关好天平門,所有記錄必須記于正式的記錄本內(均切勿記在紙片上)。

4. 無論取或放物体(或砝碼)均应先将梁托起,否則天平刀口会遭到損害。

5. 欲称物質置右盘砝碼置左盘。物質不得逕放在盘上称重,应盛在容器內才能称重,适宜的容器有称量瓶,表皿,坩堝,偶而也用小三角瓶(50—100 毫升)。特別注意有腐蝕性的液体(溴、盐酸等)和揮发性的固体(碘等)。不得已时这些物質可在严密面不漏气的容器中称,但不宜在在天平室內开启容器。

万一所称物質傾复在平衡內,应立即清扫,恢复天平清洁状况,液体物質絕對不許发生傾复的事故。

6. 天平室太潮湿时应在天平室內放石灰和木炭并定期更換,如天气干燥,天平內放一块瀝青矿,以免磨擦所生靜电发生干扰。

7. 欲称物質的温度,不能热于天平,但也不能冷于天平,必須与天平在同一温度,否則重量会分別輕于或重于应有的重量,当然欲称物質也不能是湿的。

8. 天平不能称超过最大載重的重量,应注意天平說明书的最大載量,并檢驗之。

9. 砝碼只能用前部鑲有骨或塑料的镊取用,先放入盘內稍重于物体的砝碼,依次逐漸减少重量,最后用游碼使之平衡,尽可能用最少数目之砝碼(如用一只 2 克砝碼而不同两只 1 克砝碼)。如有相同重量的砝碼,永远只先使用左边那只(或无星号者)。最重的砝碼放在盘中央(防盘摆动),其他砝碼依次放在两侧(稍靠后),不足一克的砝碼放在前(不可重迭,最好分克在一行,厘克另成一行)。不用时盖好砝碼盒,以防尘土侵入。

10. 未經教师或主管人同意决不能調节天平任何部份。如出現不規則現象应立即报告負責人。

以上只是簡單扼要地介紹有关使用分析天平方面的一些必备知識,至于其它方面或更深入的問題則可參看,一般定量分析化学书及刊载在杂志上的专論这里不再一一贅言。

本文选自梁樹权,天平和砝碼,化学通报,8,18—22, 1959

第二节 使用鉑器的規則

1. 在鉑坩堝或鉑皿內不許加热或熔融能对鉑发生作用的物質。

(1) 硷金属或硷土金属的氧化物,氢氧化物,氰化物及硝酸盐。

(2) 磷砷的化合物及磷砷之合金,硫化物。

(3) 卤素溶液以及能生成卤素之物質——王水,含有氧化剂的 HCl 或 FeCl_3 , 氯化铵及硝酸铵之混合物。

(4) 易还原为游离元素的化合物(銀、汞、鎘、鉍、錫的盐类及氧化鉛)及其他易为滤紙中的碳或还原焰所还原者。

(5) 含碳的硅酸盐及各种游离金属(因为这些物質能与鉑結合成合金)。

(6) 当分析未知物質时也不許使用鉑器。

2. 鉑坩堝可放在完整不損，且表面上沒有氧化鐵的泥三角上加熱，灼熱的鉑易與鐵熔合，所以應用包有鉑頭的鉗子來鉗取坩堝。

3. 如用鉑坩堝燃燒，宜將坩堝斜放，鍋蓋半啟以使空氣流通。

4. 新鉑器的表面往往有一層鐵的薄膜，應在初次使用前將該鍋在鹽酸內煮沸一、二小時，把鐵膜除去，否則一旦結成合金永不能消除。

5. 污損的坩堝須用鹽酸或硝酸（但千萬不可兩酸同用）來清洗，如果仍不干淨則在其內熔化焦硫酸鉀或焦硫酸鈉，並保持熔融狀態 5—10 分鐘，然後把熔融物倒在乾燥的石板上或金屬板上，再用鹽酸來處理坩堝，如焦硫酸鉀（鈉）仍無效，則熔融碳酸鈉，再用鹽酸洗滌，再用水清洗，倘仍不滿意，可用濃氫氟酸及鹽酸的混合物（二酸量相等）加入鍋內加熱灼燒或用氫氟酸鉀熔融，鐵之污點可用氯化銨加入鍋內蓋上蓋子，然後以燈焰全力灼燒除去之。

鉑表面如變灰色或結晶狀，應用海砂或浮石粉末擦光。

6. 坩堝只能用不发光的燈焰來灼熱，不許用含有灼熱炭粒的發光或發黑火焰來灼熱，也不許用含有碳氫化物的還原焰（內部有藍色圓錐）來灼熱。碳氫化物在高溫時能分解而析出碳來，碳很容易與鉑化合生成碳化鉑，使鉑變得很脆。在鉑坩堝燃燒濾紙時，只可逐漸加熱，使濾紙不致起火而只燒焦然後再用低溫在良好通風下使碳燃去。

7. 已達紅熱的坩堝不許驟冷（例如浸入水中），溫度在紅熱以下的坩堝可以用水來冷卻。

8. 在去除坩堝壁上貼附著的固體時，不可用玻璃棒，它會把金屬刻劃出條痕來。有人建議磨擦坩堝壁以除去熔物，但因這樣很容易產生起伏不平的地方，在那里會存留所處理的物質而在坩堝壁上可能出現裂縫，所以這種方法不可採用。

第三節 玻璃儀器的洗滌

在化學分析工作上，都要用到玻璃儀器，如燒杯、滴定管、吸管、採樣瓶等。假使這些器皿沒有清洗干淨，即使極微小的污染，亦會影響結果的正確性，甚至得不出結果。往往這些微小的污染是肉眼所不能看到，為了得到正確的實驗結果，儀器的清洗是首要的工作。潔淨乾燥的玻璃器皿不應有水漬斑痕，洗淨的容器裝滿水後，再將水放出，應均勻地有一層水膜，壁上沒有殘留的水珠；如果滴定管或吸管在使用後發現管壁上有水滴或油漬等現象表示沒有洗干淨，如此則所記錄的容量體積，肯定是會不正確的。每次實驗完了的器皿立應即浸在水中，用清水及熱肥皂溶液並以毛刷將器皿擦洗干淨，先用清水將肥皂洗去，再以蒸餾水淋洗，宜採用少量水分五六次淋洗，其效果較用多量水一次淋洗為優良。然後再在烘箱中或放無塵埃處自然乾燥之，一般容量刻度器皿，為了保持其容積之正確性，宜待其自然乾燥不宜烘烤乾燥，如肥皂溶液洗淨後尚發現有痕量斑迹，或實在洗不干淨時，可按情況選用下述清潔液浸洗之：

（1）鉻酸清潔溶液——此為最常用的清潔液。以 20 克工業用重鉻酸鉀研碎後，放入 500 毫升燒杯中，用 10 毫升熱水溶解，冷卻後，緩緩地加入 200 毫升粗濃硫酸。或用 20 克已研碎的工業用重鉻酸鉀（或重鉻酸鈉）直接加入 200 毫升粗濃硫酸中，加熱到完全溶解。

混合物應保存在有蓋的玻璃瓶中，如露置空氣中，則濃硫酸會吸收水份而變稀。

此種清潔液適用於特別是被有機物污染而不易清除的器皿。先將已清洗過的器皿甩干，放入熱清潔液浸 15—40 分鐘，再用水和蒸餾水淋洗，污物即可除去。用冷的清潔液浸洗時間應加倍。每次使用過後，溶液中即有部分 Cr^{+6} 變成 Cr^{+3} ，顏色即從棕黃色逐漸變成綠色。此

时溶液即告失效,往往少量有机物,如肥皂、酒精的存在,可使清洁液立即发绿而失效,所以应将有机物尽量先行清除,至无法去除时,再用铬酸清洁液清洗。

已失效的清洁液可以用 KMnO_4 来处理,使其恢复原来效力。加热失效之溶液,在不断搅拌下徐徐加入研碎的 KMnO_4 至颜色变为棕黄色时止,静置除去沉淀,复原后的溶液,其效力与新配溶液相近。

必须注意:铬酸清洁液不能用来洗涤 Ba^{++} , Pb^{++} 盐类的器皿,另外也不能用来洗涤染有水玻璃痕迹的器皿。

(2)工业用盐酸——用来洗涤 MnO_2 及氧化铁的染污。

(3)工业用硝酸——用来洗涤附在容器上的金属(如:银、铜等)。铅的盐类及 BaCO_3 的污迹。

(4)四氯化碳——用来溶解容器上的石蜡。

(5)30—40% NaOH (KOH) 的乙醇溶液——用来除去容器上的油脂。

(6)碱性 KMnO_4 溶液——用来清除附在容器上的油脂。

(7)5%硫酸亚铁的酸性溶液——除去 MnO_2 污染,忌用于 Ba^{++} , Pb^{++} 的化合物。

(8)5%草酸盐溶液——除去 MnO_2 污迹。

(9)氨溶液——洗涤 AgCl 用。

(10)工业用氢氟酸用来擦式被水玻璃染污的容器。切忌将它存放或浸渍于玻璃容器内。

(11)热蒸汽洗涤——作用并不比洗液弱,而结果更清洁,但不适用于有刻度的器皿。

(12)超声波洗涤——将玻璃器皿浸在肥皂溶液中用刀片式超声波发射器利用压缩空气进行喷气,约2分钟即可洗净。

必须注意超声波洗涤法并不是对所有化学性污染物质都能清除。

第四节 溶液浓度表示方法、配制和换算

溶液浓度的表示方法有很多种,考虑到完成分析测定的正确性和解答各种浓度表示方法之间的关系必须进行许多的计算,要弄清和学好迅速地从一种浓度单位转变成为另一种浓度单位,是极重要的。

溶液的浓度可以用不同的方法表示:单位重量或单位体积的溶液,或溶剂中的克数,百分数,克分子数和克当量数等等。

今将工业卫生分析上常用的几种浓度表示法介绍如下:

1. 百分浓度:

常用的百分浓度有下列三种:

(1)重量百分率:用%(w/w)或%(g/g)表示。指100克溶液中含有溶质的克数,在化学上多用之。

一般手册上所載的,苏联药典规定的,一般化学教科书及工厂产品上所用百分浓度是指这一种,所以大多数情况在化学上遇到“%”的符号后面不加註明的,就是这一种。

例如:市上买到化学纯浓硫酸的标签上註明浓度为95% H_2SO_4 ,即表明100克这种溶液中含有95克纯硫酸。同样10% NaCl 溶液是10克 NaCl 和90克水所配合而成的。

(2)重量/容量百分率:用%(w/v)或%(g/ml)表示,指每100毫升溶液中含有若干克

的溶质,在我国医药配药方面多采用这一种,如1955年版中华人民共和国药典上所有百分浓度即为这一种,但在化学上若要用到这一种时,后面应该加上(w/v)或(g/ml)的符号。

例如: NaCl 10% (g/ml) 是称10克 NaCl 用水溶解后稀释到100毫升。

(3) 容量百分率: 用%(v/v)或%(ml/ml)表示。当溶质是液体时每100毫升溶液中,含有溶质的毫升数。我国1957年版中华人民共和国药典上,如溶质为液体时,所用的百分浓度即指这一种。在化学上用到时,应该在%的后面加上(v/v)或(ml/ml)的符号,如果不加上符号,虽溶质为液体,仍应作为重量百分率计算。

例如: 10% C₂H₅OH(v/v)溶液是指量取10ml 酒精后用蒸馏水稀释到100毫升。

2. 容量克分子浓度(Molar Solution)用 M 表示

在一升溶液中所含溶质克分子数。在1升溶液中含有一克分子溶质的溶液为1M; 含0.1克分子溶质为0.1M 溶液,余类推。当称取重量为 W 克之溶质,配成体积为 V 升之溶液,其克分子浓度可用下式计算:

$$\text{克分子浓度}(M) = \frac{\text{溶质的重量}(W) \text{ 克}}{\text{溶质的分子量}(\text{克}) \times \text{体积} V(\text{升})}$$

例如: 把33.2克 KI 用水溶解后,加水到400ml, 其克分子浓度

$$M = \frac{33.2}{166 \times 0.4} = 0.5M$$

又如: 在500ml 水溶液中含有9.38克硝酸铝[Al(NO₃)₃·9H₂O], 其克分子浓度

$$M = \frac{9.38}{\times 0.5} = 0.05M$$

有时以1000克溶剂中,溶解溶质的克分子数来表示它的浓度,这种溶液叫做重量克分子溶液(molal solution) 以 m 表示之。但这种浓度一般很少使用。

3. 当量溶液(Normal Solution), 溶液浓度用 N 表示。

在一升溶液中含有1克当量物质的溶液为1N。含有0.1克当量的为0.1N。

当量溶液可用下式计算之

$$\text{当量溶液}(N) = \frac{\text{溶质的重量}(\text{克})}{\text{溶质的当量}(\text{克}) \times \text{配成溶液体积} V(\text{升})}$$

上式中

$$\frac{\text{溶质的重量}(\text{克})}{\text{溶质的当量}(\text{克})} = \text{克当量数}$$

$$\therefore NV = \text{克当量数}$$

例如: 溶解9.52g MgCl₂ 于水中并稀释成250毫升。

$$\therefore \text{MgCl}_2 \text{ 的当量} = 47.6$$

$$\therefore \text{MgCl}_2 \text{ 的克当量(数)} = \frac{9.52}{47.6} = 0.2$$

$$\text{当量溶液浓度 } N = \frac{0.2}{0.25} = 0.8$$

当量表示物质在反应中相等于1.008份重量的氢或8份重量的氧的重量。或者任何一价

离子的一个克原子的物质的重量称为当量。当物质的克数等于该物质的当量则叫做克当量。

①酸碱与酸碱反应中物质的当量:

酸的当量等于酸的分子量被酸分子中可为金属取代的氢原子数去除, 碱的当量等于碱的分子量以碱中金属的原子价去除, 盐类的当量等于其分子量被盐中金属原子数及金属的原子价去除之。

例如: (1) H_2SO_4 其可为金属取代的氢原子数为 2, 因此硫酸的当量 $= \frac{\text{分子量}}{2} = \frac{98}{2} = 49$ 。

(2) HCl 的当量为 $\frac{36.5}{1} = 36.5$

(3) NaOH 其金属原子价为 1, 因此 NaOH 的当量 $= \frac{40}{1} = 40$

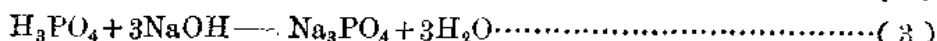
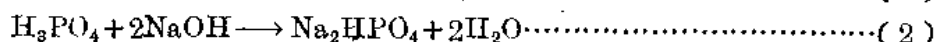
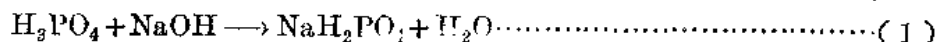
(4) $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 其金属原子价为 2, 则 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 的当量为 $\frac{\text{分子量}}{2} = \frac{171.36}{2} = 85.68$ 。

(5) MgCl_2 是盐, 其中 Mg 是二价离子, 相当于二个氢离子, 因此其当量为分子量之半, 即为 47.6。

(6) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 化合物中铝为三价, 且硫酸铝分子中含有二个原子铝, 因此其当量 $= \frac{\text{分子量}}{3 \times 2} = \frac{342}{6} = 57$

但各种物质的当量, 并不是一个绝对值, 在不同的反应中有不同的数值。

例(1): H_3PO_4 与 NaOH 在中和时, H_3PO_4 在反应中所需 NaOH 的量不同。



第一式中, 1 克分子 H_3PO_4 与 1 克分子 NaOH (相当于 1 克氢) 起反应, 因此磷酸的克当量等于克分子。

$$\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ 克当量} = \text{H}_3\text{PO}_4 \text{ 克分子} = 98 \text{ 克。}$$

而第二式中

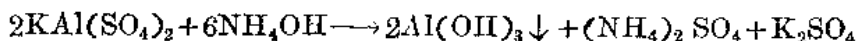
$$\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ 克当量} = \frac{1}{2} \text{H}_3\text{PO}_4 = 49 \text{ 克。}$$

第三式中

$$\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ 克当量} = \frac{1}{3} \text{H}_3\text{PO}_4 = 32.67 \text{ 克。}$$

因此, 配取酸的当量, 应根据酸在所需反应中可为金属取代的氢原子数去除其分子量。

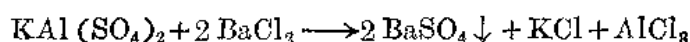
例(2): $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 盐在下述不同反应中, 其配取的当量溶液方法不同。



1 克分子 NH_4OH 中含有 1 个阳电荷, 根据上式 1 克分子 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 能与三克分子氢氧化铵作用, 而 3 个克分子 NH_4OH 中含有 3 个阳电荷。

因此該化合物当量 = $\frac{1}{3} \text{KAl(SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 分子量 = $\frac{474}{3} = 158$ 克。

即称取 158 克該盐稀釋或 1 升即为 1 当量溶液,但在下述反应中。



該盐的当量 = $\frac{1}{4} \text{KAl(SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 分子量 = 118.5 克。

($\because$ 1 克分子 $\text{KAl(SO}_4)_2$ 能与 2 克分子 BaCl_2 反应,而 2 克分子 BaCl_2 中含有 4 个阳电荷)。

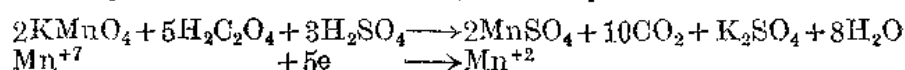
因此 1 升溶液中含 118.5 克該盐即 1 当量溶液。

②氧化还原反应中物质的当量:

氧化还原反应中,克当量值等于克分子量除以分子組成中的原子或离子所获得或失去的电子数因此。

氧化或还原剂当量 = $\frac{\text{氧化或还原剂的克分子量}}{\text{氧化或还原剂中的原子或离子所获得或失去的电子数}}$

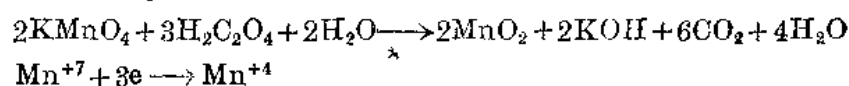
[例] KMnO_4 在酸性溶液中遇还原剂生成 MnSO_4



在反应中 KMnO_4 中 Mn^{+7} 得到 5 电子被还原成 Mn^{+2}

$\therefore \text{KMnO}_4$ 之当量为 $\frac{158}{5} = 31.6$ g。

但 KMnO_4 在中性或硷性溶液中遇还原剂生成 MnO_2



$\therefore \text{KMnO}_4$ 之当量为 $\frac{158}{3} = 52.68$ 克。

由此可見在配制氧化剂或还原剂之当量溶液时,也得根据化学反应的情况而不同。

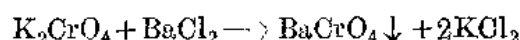
同时必須注意: 作为氧化还原反应的化合物,有时亦用作离子交换反应或酸碱反应,则配取当量溶液时所取之量亦各不相同。

例: 鉻酸鉀在氧化还原反应中遇还原剂,六价鉻还原成三价鉻,



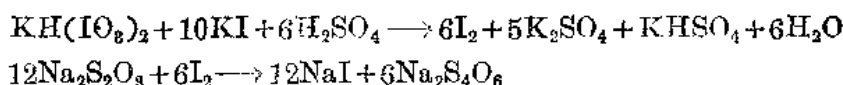
因此其当量 = $\frac{\text{K}_2\text{CrO}_4}{3} = \frac{194.21}{3} = 64.74$

而在离子交换反应中

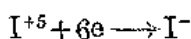


則 K_2CrO_4 的当量 = $\frac{\text{K}_2\text{CrO}_4}{2} = \frac{194.21}{2} = 97.1$

例: 碘酸鉀 $\text{KH(IO}_3)_2$ 与硫代硫酸鈉起氧化还原反应如下:



碘酸鉀分子中碘为 +5 价,反应后还原成 -1 价,即获得六个电子。



一分子碘酸鉀中有二个碘原子,因此共获得十二个电子

$$\therefore \text{其当量} = \frac{\text{KH}(\text{IO}_3)_2}{12} = \frac{389.9}{12} = 32.5$$

可是在酸碱反应中，由于它只有一个 H 能被金属离子所替代，因此它的当量相等于它的分子量为 389.92。

4. 单位溶液中溶质的含量

以每毫升溶液中含有溶质的毫克数直接表示之，在工业毒物分析常用这种表示方法。

例如：把 0.2100 克干燥的 NaCl 溶解后稀释到 1000ml，则其浓度：

$$1 \text{ ml} = 0.21 \text{ mg NaCl}$$

$$\text{或 } 1 \text{ ml} = 0.21 \times \frac{\text{Na}}{\text{NaCl}} = 0.21 \times \frac{23}{58.5} = 0.083 \text{ mg Na}^+$$

$$\text{或 } 1 \text{ ml} = 0.21 \times \frac{\text{Cl}}{\text{NaCl}} = 0.21 \times \frac{35.5}{58.5} = 0.127 \text{ mg Cl}^-$$

5. 单位溶液相当于某被测定物质的量

用 1 毫升含多少毫克被测物质来表示，工业毒物分析常用这种方法表示，且在计算时非常方便，通称“经验溶液”。

例如：测定氯的标准溶液是以 KBrO_3 来配取。称取 23.52mg KBrO_3 溶于 1000ml H_2O 中，则 1 ml 此溶液相当于 0.03mg Cl_2 。

因一分子 KBrO_3 在反应中（加入过量 KBr ）放出 3 分子 Br_2 而一分子 Br_2 通吸收液与一分子 Cl_2 起同样的反应，因此一克分子 KBrO_3 (167 克) 相当于 3 克分子 Cl_2 (213 克)。

$\therefore$ 23.52 毫克 KBrO_3 相当于 30 毫克 Cl_2 溶于 1000 ml H_2O 中，即为：

$$1 \text{ ml} \div 0.03 \text{ mg Cl}_2$$

6. 容量比例：用于稀释液体，亦为常用的浓度表示方法。

例如：(1:5) H_2SO_4 即吸取 1 体积浓硫酸（比重 1.84 即 96% 浓度）与 5 体积水的混合液。

其他尚有多种溶液浓度表示方法，因在工业毒物分析不常应用，不在此叙述，了解上述各种溶液浓度表示法后，每一种浓度所表示的溶液，都可换算另一种浓度方法来表示，同时要稀释某一液体时，其所需稀释的量，亦易于计算求得。

了解上列各种溶液浓度表示方法后，即可按照溶液中应含有的各种物质的量配制各种溶液，并进行不同浓度表示方法的换算。

兹举几个实例作为参考。

例 1：浓度为 14.35% H_2SO_4 （比重 1.1）换算成 % (w/v) 浓度，克分子浓度，当量浓度，以及容量比例等方法如下。

① 比重 1.1 即 100ml 硫酸溶液重 110 克。

$$\text{则硫酸溶液的重量容量百分浓度 \% (w/v)} = 110 \times \frac{14.65}{100} = 15.785 \% (w/v)$$

$$\text{② 克分子浓度 (一升溶液中硫酸的克分子数)} = \frac{15.785 \times 10}{98} = 1.61 \text{ M}$$

$$\text{③ 当量浓度} = \frac{15.785 \times 10}{49} = 3.22 \text{ N}$$

④ 容量比例：100 克 14.35% 硫酸溶液实含 H_2SO_4 14.35 克，相当于 96%（比重 1.84 浓硫

$$\text{酸} = 14.35 \times \frac{100}{96} = 14.95\text{g}$$

即以 14.95g 濃硫酸加水 85.05g(100-14.95)即得此稀硫酸液, 濃硫酸比重为 1.84, 水比重为 1

$$\therefore \frac{14.95}{1.84} : \frac{85.05}{1} = 1 : X$$

$$X = \frac{85.05 \times 1.84}{14.95} = 10.46\text{ml}$$

(X 为 1 ml 濃硫酸稀释成 14.35 % 稀硫酸所需蒸餾水体积 ml)

換算成容量比例濃度为(1:10.34)的 H_2SO_4

⑤此液 1 ml $\Rightarrow$?g H_2SO_4

根据克分子濃度 1000ml 溶液中含硫酸为 $1.61 \times 98 = 157.85\text{g}$, 則此溶液 1 ml $\Rightarrow$ 0.15785g H_2SO_4

例 2: 用 0.2143N H_2SO_4 配制 0.05N H_2SO_4 600ml。

根据克当量数相等不变, 按 $NV = N'V'$ 公式求算应取 0.2143 N H_2SO_4 的量。

$$0.2143N = 0.05 \times 600$$

$$N = \frac{0.05 \times 600}{0.2143} = 14\text{ml}$$

取 14ml 0.2143 N H_2SO_4 用蒸餾水稀释至 600ml, 即为 0.05N H_2SO_4 溶液。

例 3: 欲制备 0.1N H_2SO_4 1000 毫升, 需用比重 1.84 (96%) H_2SO_4 多少毫升?

$$1000 \text{ 毫升 } 0.1 \text{ N } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 中共含 } \text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{98}{2} \times 0.1 = 4.9 \text{ 克。}$$

$$\text{相当于 } 96 \% \text{ H}_2\text{SO}_4 = 4.9 \times \frac{100}{96} = 5.104 \text{ 克。}$$

$$\text{換算成毫升} = \frac{5.104}{1.84} = 2.77 \text{ 毫升。}$$

例 4: 欲制备濃度为 1 毫升含有 0.05 毫克 ZnO 的溶液 1000 毫升, 应用 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 多少克?

按照一个分子 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 相当于 1 分子 ZnO。

1000 毫升的 0.05 毫克 ZnO/毫升的溶液应含氧化鋅 0.05 克。

設需用 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为 X。

則 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 分子量 : X = ZnO 分子量 : 0.05。

$$\therefore \text{需用 } \text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \text{ 克数} = \frac{0.05 \times \text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{\text{ZnO}} = 0.1767 \text{ 克。}$$

例 5: 制备 1 毫升含 0.0709 毫克 Cl_2 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液求該 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液应为多少当量濃度?

根据等当量数相作用的原理所需 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的当量濃度即相当于 Cl_2 的当量濃度。

1000 毫升該种溶液相当于 0.0709 克 Cl_2 。因 Cl_2 的当量为 35.45。

$$\text{故該溶液濃度为 } \frac{0.0709}{35.45} = 0.002\text{N}$$

例 6: 設要把 200 毫升 82% H_2SO_4 (比重 1.755) 稀释成 10 %, 溶液須加入多少水?

200 毫升 H_2SO_4 之重量为 $200 \times 1.755 = 351$ 克, 但 82 % H_2SO_4 溶液含有 H_2SO_4 为 351
 $\times \frac{82}{100} = 287.82$ 克。

将 287.82 克 H_2SO_4 配成 10 % 溶液应含水份设为 n 克。

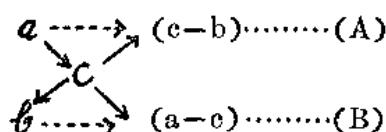
则 $10 : 90 = 287.82 : n$

$$\therefore n = \frac{90 \times 287.82}{10} = 2590.58 \text{ 克。}$$

但原来 200 毫升 H_2SO_4 已含有水份 $351 - 287.82 = 63.18$ 克,

故应加入水 $2590.58 - 63.18 = 2527.4$ 克。

对于百分浓度的稀释, 可采用交叉图解法计算, 就非常简单。设将 a % 浓度的溶液用水或用 b % 的同一物质溶液稀释成 c % 的溶液, 此时 $a > c > b$, (如用水来稀释则 $b = 0$) 则此二种溶液所需配合的量, 可按下述图解法。

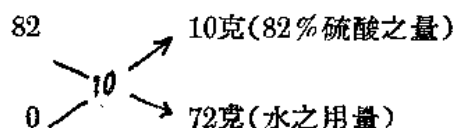


称取 a % 溶液 $(c-b)$ g 以及 b % 溶液 $(a-c)$ g 混和即获得 c % 浓度溶液。

如果百分浓度溶液是 (w/v) 或 (v/v) , 则应量取 $(c-b)$ 毫升 a % (w/v) 或 (v/v) 溶液与 $(a-c)$ 毫升 b % (w/v) 或 (v/v) 溶液混和即得。

因此例 6 计算题也可采用交叉法求得。

即: $a = 82, b = 0, c = 10$



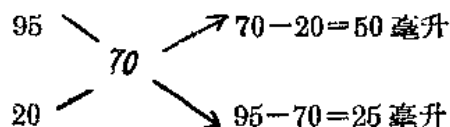
故: 82 % 硫酸 10 克需加水 72 克, 即配得需要浓度 10 % 硫酸。

现有 82 % H_2SO_4 200 毫升。

其重量应为 $200 \times 1.755 = 351$ 克, 故需要加水 $\frac{72 \times 351}{10} = 252.72$ 克。

例 7: 95 % (v/v) 酒精与 20 % (v/v) 酒精各取若干能配成 70 % 的酒精溶液。

解: 由题 $a = 95 \quad b = 20 \quad c = 70$



取 95 % (v/v) 酒精 50ml 与 20 % (v/v) 酒精 25ml 混合即得 70 % (v/v) 酒精溶液。

交叉图解法公式的现变如下:

解: 设吸取 a % 溶液的重量为 A 。

吸取 b % 溶液的重量为 B 。(如用水稀释则 $b = 0$)

配制成 c % 溶液的重量为 C 。

在此情况下:

$$C=A+B \dots\dots\dots (1)$$

$$\text{且 } A \times a\% + B \times b\% = C \times c\%$$

$$\text{或 } A \cdot a + B \cdot b = C \cdot c \dots\dots\dots (2)$$

由方程式(1)

$$B=C-A \dots\dots\dots (3)$$

$$A=C-B \dots\dots\dots (4)$$

将(3)、(4)分别代入(2)相应得

$$A \cdot a + (C-A)b = C \cdot c \text{ 或 } A \cdot a - A \cdot b = C \cdot c - C \cdot b \dots\dots\dots (5)$$

$$\text{及 } (C-B)a + B \cdot b = C \cdot c \text{ 或 } B \cdot b - B \cdot a = C \cdot c - C \cdot a \dots\dots\dots (6)$$

$$\text{由(5) } A(a-b) = C(c-b)$$

$$A = C \times \frac{c-b}{a-b} \dots\dots\dots (7)$$

$$\text{由(6) } B(b-a) = C(c-a)$$

$$B = C \times \frac{c-a}{b-a} \text{ 或 } B = C \frac{a-c}{a-b} \dots\dots\dots (8)$$

$$\frac{(7)}{(8)} = \frac{A}{B} = \frac{c-b}{a-b} \times \frac{a-b}{a-c} = \frac{c-b}{a-c}$$

$$\frac{A}{B} = \frac{c-b}{a-c} \text{ 即为二种溶液混合所需之重量或容量。}$$

标准溶液的配制

在工业卫生化学的分析上常要用到各种标准溶液,有部分物质是可以直接称量配成标准溶液,另一些是需要经过标定,或者要用特殊方法配制的。

兹将常用的数种标准溶液配制方法及标定方法列下:

1. 0.1NHCl 的配制和标定。

市上购得化学纯或分析试剂浓盐酸,其比重为 1.16 含量 32% HCl 者约为 10N,而比重 1.19 含量 37% HCl 者约为 12N,故欲配置 1 升 0.1NHCl,用浓盐酸前者 10 毫升或后者 8.33 毫升用水稀释即成,如此配成的盐酸,其浓度为 0.1N 左右,尚需用下法加以标定。

1) 用标准氢氧化钠溶液标定之,以酚酞或甲基橙为指示剂。

2) 用化学纯碳酸氢钾 KHCO_3 (分子量 100.11) 作为基准,取 KHCO_3 小量在氯化钙干燥器内放置 1—2 小时,精确称取二分各重 0.2 克左右之固体,于二个烧杯中,加蒸馏水 100 毫升及甲基橙指示液 2 滴,用欲标定之盐酸滴定至与对照液相同的淡粉红色为终点。对照液的配置为于蒸馏水 100 毫升中加甲基橙指示液 2 滴及上述盐酸一滴。

计算方法:

$$\text{盐酸的当量浓度 } N = \frac{W}{V \times \frac{100.11}{1000}}$$

W = 碳酸氢钾取量(克)精确至万分之一克读数

V = 盐酸滴定量(毫升)精确至百分之一毫升读数

如称取 0.1929 克 KHCO_3 标定消耗盐酸 18.10 毫升。

$$\text{则盐酸当量浓度 } N = \frac{0.1929}{\frac{\text{KHCO}_3}{1000} \times 18.10} = \frac{0.1929}{0.10011 \times 18.10} = 0.10646$$

二次标定结果相差应在 0.1% 以下, 否则重行标定。

註1. KHCO_3 在 $100-120^\circ\text{C}$ 时分解, 禁止使用电烘箱干燥, 按上法在干燥器干燥即可。

註2. 一般书籍都介绍用无水 Na_2CO_3 为基准, 但无水 Na_2CO_3 在空气中易吸收水分, 在分析天秤上称量时操作不易掌握, 且对其纯度要求, 需在 270°C 干燥一小时, 俾使所含 NaHCO_3 全部转为 Na_2CO_3 再行使用, 但烘焙温度过高, 易分解。

2. 0.1N NaOH

NaOH 中往往夹有 Na_2CO_3 , 純粹的頗难得到, 欲制备无 CO_3^{2-} 的溶液, 必須經過适当的处理。可利用 Na_2CO_3 在濃氫氧化鈉溶液中之难溶性而除去之, 先在燒杯中制成 50% (100g NaOH 与 100ml 水混和) NaOH 溶液冷却后, 倒入內壁已涂腊之瓶中, 用包有錫紙之木塞塞紧, 放置一星期左右沉清之, 上面清液約为 20N NaOH , 取 5ml 用煮沸放冷之水稀释至 1 升。儲存于硬質玻璃瓶或涂腊瓶中, 如此配置的溶液約为 0.1N。

NaOH 溶液的标定:

1) 用 0.1N HCl 标准溶液滴定之。

2) 精确称取苯二甲酸氫鉀 ($\text{HKC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 分子量 204.218) 約 0.5 克二分, 或用碘酸氫鉀 ($\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ 分子量 389.944) 約 0.9 克或用草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分子量 126.07) 約 0.15 克于二只 300ml 三角燒瓶中, 加入 50ml 煮沸放冷的蒸餾水, 使其迅速溶解, 加 1% 酚酞 3 滴, 用欲被标定之 NaOH 溶液滴至剛呈紅色。

$$N_{\text{NaOH}} = \frac{W(\text{称取酸的})}{\frac{\text{HKC}_8\text{H}_4\text{O}_4}{1000} \text{ (或 } \frac{\text{KH}(\text{IO}_3)_2}{1000} \text{ 或 } \frac{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{2000}) \times V}$$

W = 称取酸的克数精确至万分之一克讀数

V = NaOH 溶液用量 ml 精确之百分之一 ml 讀数

3. 0.1N KMnO_4

高錳酸鉀在酸性溶液中 Mn 之价数变化为 5, 故每升 0.1N KMnO_4 溶液約含 KMnO_4

$$\left(\frac{\text{KMnO}_4}{5} \times 0.1 \right) 3.16 \text{ 克}$$

称取 3.3g KMnO_4 使溶解后, 稀释至 1 升, 煮沸 15 分钟密閉存于玻璃瓶中, 靜置数日 (至少一昼夜) 破坏溶液中可能存在的有机物: 沉于溶液底部的 Mn_2O 能促使 KMnO_4 的分解, 用古氏坩堝或玻璃粉版漏斗 (細菌漏斗) 过滤之, 儲于棕色密閉瓶中, 置于暗处。

高錳酸鉀溶液之标定, 以草酸鈉法最佳。精确称取二分在 105°C 干燥过 2 小时以上的草酸鈉 0.15—0.2 克于 300ml 三角燒中, 加水 100ml 及 10ml (1:1) H_2SO_4 , 加热維持 $70-80^\circ\text{C}$, 以欲被标定之 KMnO_4 滴定至微紅色 20-30 秒钟不褪为止, 滴定速度每分钟不得超过 10-15ml, 并应直接滴入瓶中, 不可沿壁滴下。记录 KMnO_4 用量 V 。同时进行空白滴定, 记录 KMnO_4 用量 V_1 。