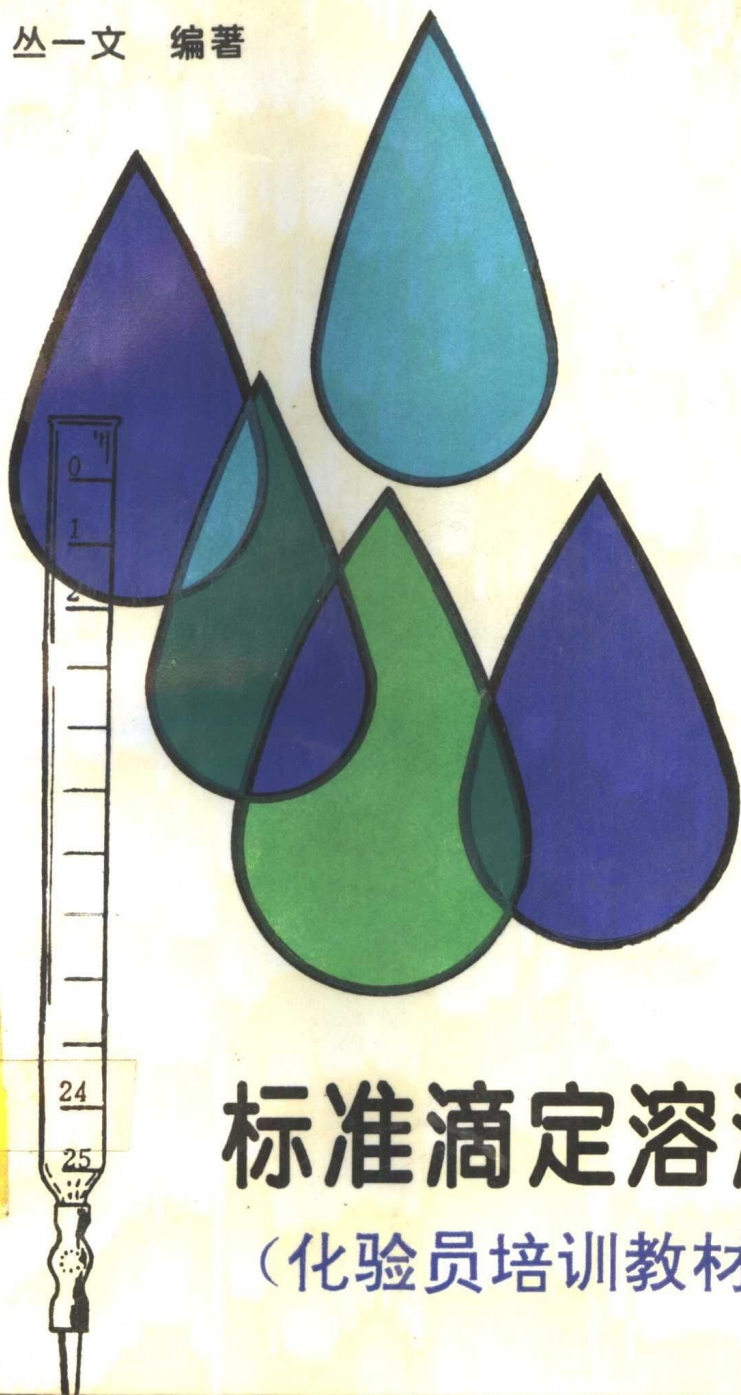


丛一文 编著



标准滴定溶液

(化验员培训教材)

标准滴定溶液

(化验员培训教材)

丛一文 编著

中国标准出版社

1994

(京)新登字 023 号

图书在版编目(CIP)数据

标准滴定溶液/丛一文编著. —北京:中国标准出版社,
1994. 10

化验员培训教材

ISBN 7-5066-1055-8

I. 标… II. 丛… III. 滴定-溶液-国家标准-学习参考
资料 IV. 0655. 2-65

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (94) 第 12633 号

中国标准出版社出版
(北京复外三里河)

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

版权专有 不得翻印

*

开本 787×1092 1/32 印张 11 $\frac{1}{8}$ 字数 250 000

1995 年 5 月第一版 1995 年 5 月第一次印刷

*

印数 1—2 000 定价 16.00 元

*

标 目 253—03

前 言

新修订的国家标准 GB 601—88《化学试剂——滴定分析(容量分析)用标准溶液的制备》与原标准相比有两项重要改变:一是标准滴定溶液浓度单位改用物质的量浓度,废除当量浓度;二是标准滴定溶液精密度原标准未做明确规定,现规定二人各作四平行测定、共八次平行测定相差为 0.1%。

国家标准 GB 601—88 发布实施后,为了能正确地、尽快地贯彻执行,山东省技术监督局行文规定:“主持或从事标准滴定溶液制备的主要化验人员均应通过培训,参加考核,取得上岗资格证明。未经考核合格人员不得主持标准滴定溶液制备工作。”据此,烟台市技术监督局委托烟台市产品质量监督检验所负责举办标准滴定溶液培训班,共办了十期,参加学习人数近 600 名。

参加学习的化验员提出希望能把讲稿写成书本。在大家的热情鼓励和支持,笔者在原讲稿的基础上进行整理、补充,写成十章,共十万余字,在《山东质检》1992 年第一期上发表。

这次蒙承中国标准出版社予以出版,除对原十章作了系统地修改、补充外,又加写了六章,即第三章“误差理论与数据处理”,第八章“非水溶液中的酸碱滴定”,第九章“电位滴定法”,第十章“永停滴定法”。如此,国标 GB 601—88 所制订的标准滴定溶液的滴定方法就全都作了介绍。同时,考虑到 GB 602—88 和 GB 603—88 两个标准与 GB 601—88 内容互有联系,因此,也分别于第十五章和第十六章作了简单介绍。

在编写过程中,烟台市技术监督局、山东省技术监督局质量

监督处及山东省产品质量监督检验所的领导同志给予关怀和支持,山东省产品质量监督检验所张汉飞高级工程师和董玉泽工程师对书稿提出很多宝贵意见,山东大学化学系王淑仁教授予以审阅定稿。在此,对这些同志表示衷心感谢!

限于本人的理论水平,书中缺点和错误实所难免,敬请批评指正。

编 者

1994年9月

于烟台毓璜顶

目 录

第一章 概述.....	1
一、国家标准 GB 601 制订修订简介	2
二、标准滴定溶液名称及定义	2
三、标准滴定溶液的分类	3
四、滴定分析法中有关的基本概念	4
五、仪器清洁	5
第二章 标准滴定溶液浓度单位的理论基础.....	7
一、物质的量和浓度单位	8
二、基本单元的确定	16
三、等物质的量反应规则	25
四、主要公式及其应用计算	25
第三章 误差理论与数据处理	37
一、误差的必然性	37
二、误差定义	38
三、误差的分类及性质	41
四、精密度和准确度	48
五、算术平均值原理	49
六、平均偏差和标准偏差	51
七、算术平均值的平均偏差和标准偏差	54
八、随机不确定度和极限误差	55
九、平行测定试验	60
十、测得结果数据处理	63
十一、有效数字的概念	64
第四章 酸碱滴定法	72

一、酸碱反应	72
二、离解平衡有关浓度的一般概念及组分的分布	75
三、水的电离与 pH 值	81
四、酸碱离解平衡	88
五、酸碱强度与溶剂性质的关系	90
六、强酸强碱溶液 pH 值的计算	93
七、一元弱酸、弱碱溶液 pH 值的计算	96
八、多元酸碱溶液 pH 值的计算	104
九、缓冲溶液	106
十、酸碱指示剂	120
十一、酸碱滴定的滴定曲线及指示剂的选择	126
十二、酸碱标准滴定溶液	146
第五章 络合滴定法	150
一、络合物与络合滴定	150
二、EDTA 及其络合反应	152
三、络合物在溶液中的离解平衡及稳定常数	155
四、副反应系数和条件稳定常数	159
五、络合滴定原理及滴定曲线	168
六、金属离子指示剂	180
七、络合标准滴定溶液	185
第六章 氧化还原滴定法	187
一、氧化还原反应	187
二、电极电位和能斯特公式	189
三、影响氧化还原反应的因素	197
四、氧化还原反应进行的程度	201
五、氧化还原滴定曲线	204
六、终点误差	209
七、氧化还原指示剂	213
八、氧化还原标准滴定溶液	216

第七章 沉淀滴定法	225
一、沉淀滴定法应具备的条件	225
二、银量法终点的确定	225
三、沉淀标准滴定溶液	231
第八章 非水溶液中的酸碱滴定	234
一、物质的酸碱性	234
二、溶剂的性质和分类	235
三、溶剂的选择	237
四、非水滴定酸碱标准滴定溶液	237
第九章 电位滴定法	239
一、电位滴定的基本原理及装置	239
二、电极的选择	240
三、滴定终点的确定	241
第十章 永停滴定法	244
一、基本原理	244
二、应用示例	245
第十一章 标准滴定溶液的配制	247
一、用水的规定	247
二、试剂的规定	248
三、配制溶液的过滤	248
四、准确浓度标准滴定溶液配制	249
五、用高浓度稀释低浓度标准滴定溶液的配制	249
第十二章 标准滴定溶液浓度的标定	251
一、标定的一般操作规程	251
二、标准物质	253
三、辅助试剂	260
四、称量误差	261
五、滴定误差	263
六、精密度和准确度	266

七、原始记录及其使用说明	278
第十三章 标准滴定溶液品质保证	285
一、品质控制	286
二、品质评价	291
三、建立标准物质体系	293
四、建立品质检查制度	294
第十四章 标准滴定溶液制备规定实施细则	296
一、标准滴定溶液配制	296
二、标准滴定溶液标定	297
三、标准滴定溶液保存	299
第十五章 国家标准 GB 602—88《杂质测定用标准溶液、 的制备》介绍	301
一、名称及定义	301
二、用途及用量	301
三、标准溶液的分类	302
四、标准溶液的浓度	302
五、标准溶液的配制	302
六、标准溶液浓度准确的保证	303
第十六章 国家标准 GB 603—88《试验方法中所用制剂 及制品的制备》介绍	304
一、一般规定	304
二、分类	304
三、配制	307
参考文献	308
附录 国家标准 GB 601—88《滴定分析(容量分析) 用标准溶液的制备》	311

第一章 概 述

标准溶液是化学实验室用为分析工作中的标准试剂,在化学分析方法中,直接的或间接的离不开标准溶液。标准溶液浓度不准确则导致分析结果不可靠,因而即失去对产品品质做出正确判断的依据。

标准滴定溶液是标准溶液中的一种,是专用于滴定分析法的标准溶液,特称之为标准滴定溶液。标准滴定溶液是滴定分析的物质基础,学会制备标准滴定溶液是滴定分析的技术基础。

对一个分析工作者、特别是对一个初学分析工作者来说,在制备标准滴定溶液全部过程中,每步操作都是分析工作的基本操作,每步操作正确与否,不但关系到未来分析结果的正确性,更重要的是,关系到一个科学技术工作者是否具有严格、认真的良好工作作风。一个合格的化验员,必须经过标准滴定溶液制备考核合格,否则,就不能担任化验的任务。所以,每个化验员都应当通过制备标准滴定溶液、以及进行数据计算处理、原始记录等,打下良好的技术基础。

国家标准 GB 601—88《滴定分析(容量分析)用标准溶液的制备》是一项强制性的基础标准,中华人民共和国标准法规定:“强制性标准必须执行”。标准规定采用物质的量浓度做为标准滴定溶液浓度单位,废除克当量和当量浓度,这是我们国家第一次通过标准形式提出来的,是一项重要改革。关于标准滴定溶液精密度和准确度的规定,也比原标准严格很多。这些都充分表明我国的化学分析工作将提高到一个新的水平。为此,我们广大的

分析工作者必须共同努力,力争在较短时间内,完成贯彻执行 GB 601~603—88 标准的任务。

一、国家标准 GB 601 制订修订简介

国家标准 GB 601 制订于 1965 年,即 GB 601—65,此后,于 1977 年第一次修订,即 GB 601—77,1988 年第二次修订,即 GB 601—88。现在主要将修订后的 GB 601—88 标准与原标准的重要不同点介绍如下:

(一) 标准滴定溶液浓度单位,由原当量浓度改为物质的量浓度。

(二) 标准滴定溶液的误差由原不得大于 0.2% 改为不得大于 0.1%。而原来的 0.2% 并没明确规定平行测定多少次相差不得大于 0.2%。改后的 0.1% 则明确规定为:两人各作四平行,亦即测定八次,其误差不得大于 0.1%。

(三) 标准规定“标定”和“比较”两种方法测得结果的误差不得大于 0.2%。

(四) 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%。

二、标准滴定溶液名称及定义

国家标准 GB 1.4—88《化学分析方法标准编写规定》中规定,滴定分析用标准溶液定名为“标准滴定溶液”。在以往出版的分析化学书中,对标准溶液的定义为:已知准确浓度的溶液。这个定义显然是很不严密的,它的缺点至少有下列三条:

第一,准确浓度准确到什么程度才算准确浓度?这个“度”是含糊的;

第二,准确浓度的溶液不一定都适合做标准溶液。例如

35.85% HCl 溶液和 48.25% NaOH 溶液,可算得是准确浓度,但并不适合做标准溶液;

第三,标准溶液应理解为用做标准试剂的溶液的总称,包括标准滴定溶液、标准比色溶液,标准比浊溶液、标准缓冲溶液,标准 pH 溶液和校正仪器标准溶液等等。做为一种标准形式存在时,必须明确具体的标准溶液名称。

国家标准 GB 1.4—88 规定的定义为:确定了准确浓度的、用于滴定分析的溶液称为标准滴定溶液。新的定义简要而明确地回答了上述三个缺陷问题,即溶液浓度准确程度必须符合滴定分析用的规定、且用于滴定分析的溶液。定义的关键在于突出“滴定”二字,这样就明确地规定了溶液的具体用途和要求,名称和定义一致,准确而严密。

三、标准滴定溶液的分类

国家标准 GB 601—88 共制订 23 种标准滴定溶液,按其化学反应原理可分为四类:

(一) 酸碱标准滴定溶液

列为酸碱标准滴定溶液的有:氢氧化钠、盐酸、硫酸、碳酸钠和高氯酸等共五种。

(二) 络合标准滴定溶液

列为络合标准滴定溶液的有:乙二胺四乙酸二钠、氧化锌、氯化镁和硝酸铅等共四种。

(三) 氧化还原标准滴定溶液

列为氧化还原标准滴定溶液的有:重铬酸钾、硫代硫酸钠、溴、溴酸钾、碘、碘酸钾、草酸、高锰酸钾、硫酸亚铁铵、硫酸铈和亚硝酸钠等共十一种。

(四) 沉淀标准滴定溶液

列为沉淀标准滴定溶液的有：氯化钠、硫氰酸钠和硝酸银等共三种。

若根据用途分，除上述四类外，还可增加二类：

(五) 非水溶液滴定溶液

如高氯酸标准滴定溶液属此类。

(六) 有机功能团滴定溶液

如重铬酸钾、碘、碘酸钾和亚硝酸钠等标准滴定溶液属此类。

四、滴定分析法中有关的基本概念

为了完整方便叙述以后各章内容，在此先简单介绍与滴定分析有关的一些基本概念。

滴定分析法是容量分析法的主要部分。这种方法是将一种确定了准确浓度的试剂溶液(又称滴定剂)利用滴定管滴加到被测物质溶液中，使被测物质与滴加的滴定剂完全反应，然后根据滴加的滴定剂的体积和浓度以及被测物质的用量，计算被测物质含量。在此，确定了准确浓度的试剂溶液称为“标准滴定溶液”。被测定的物质称为“试样”。将标准滴定溶液从滴定管滴加到被测定试样溶液中的操作过程称为“滴定”。当滴加的标准滴定溶液与被测物质反应完全时，即反应到达了“化学计量点”。用来指示滴定到达化学计量点的物质称为“指示剂”。在滴定过程中，指示剂发生颜色变化的转变点称为“滴定终点”。此时即停止滴定，读取滴定管中消耗的标准滴定溶液体积。滴定终点与化学计量点不一定恰好相符合，由此产生的误差称为“终点误差”。滴定分析法按化学反应类型可分为酸碱滴定法、络合滴定法、氧化还原滴定法和沉淀滴定法。

以上所述是一般滴定分析操作步骤，在制备标准滴定溶液

时,基本与上述相同。但有几个专用术语,介绍如下:

制备标准滴定溶液的任务和过程,就是要确定适合于滴定分析用的标准滴定溶液的准确浓度。用来测定标准滴定溶液浓度的物质称为“标准物质”(在此通称基准试剂),通常是先称取一定量的基准试剂,置于玻璃器皿中(一般是用三角烧瓶)溶解之,再将配制好欲标定的标准滴定溶液利用滴定管滴加到基准试剂溶液中,滴加的过程特称之为“标定”,滴加至终点止。然后,根据消耗的标准滴定溶液体积和称取基准试剂的质量,来计算标准滴定溶液浓度值。

五、仪器清洁

企业化验室存在一个很重要问题,就是整洁不符合要求。

目前,企业化验室的化验员,大部分是高中毕业生,他们没有经过正规的、严格的、化学分析方面的教育和训练,不懂得清洁对化学分析的重要性和影响,厌烦清洁工作。认为清洁工作是简单劳动。甚至有的化验员干了几年,还不知道怎样检验玻璃仪器是否清洁、不知道清洁方法。为了纠正这种不正确的认识,化验室应当定一条规定,凡是学化验的,首先要学会清洗仪器,经考核合格,再学其他项目,要使化验员明白,清洗仪器是分析工作的第一步程序。清洁不合格,分析结果不会准确。

现仅对天平和玻璃仪器的清洁作简单介绍。

(一)称天平时,首先要做清洁工作,天平上和天平上的灰尘要擦净,再将天平内和称盘用软毛刷打扫干净,检查没有灰尘了再进行称量。称量完后,再照例进行一次清理工作。每个化验员都这样做,人人养成良好习惯,天平就会保持清洁。

(二)玻璃仪器是否清洁,简单检验方法,将清洗的玻璃仪器倒置时,水流出后,余水在玻璃器壁上形成一层均匀的薄膜,

不挂水珠或水纹,就证明是洗净了。否则,应重清洗。

(三) 玻璃仪器清洗时要用洗涤剂,现将常用的几种洗涤剂介绍如下:

1. 一般情况用合成洗涤剂洗刷即可。
2. 重铬酸钾洗液去污力强,但因有毒性,尽量少用。

重铬酸钾洗液配制方法:将 20g 工业品重铬酸钾研细,加 40mL 水加热溶解之,冷后,分次慢慢加入 360mL 工业浓硫酸,边加边搅拌,且无溅出,冷后备用。(注意,硫酸注入水溶液中)

3. 盐酸(1+1)洗液,可用清洗碱性污物或无机残渣。
4. 碱性高锰酸钾洗液可用清洗有机污物。

碱性高锰酸钾洗液配制方法:将 4g 高锰酸钾溶于水中,加 10g 氢氧化钠溶解,加水至 100ml。

5. 草酸洗液可用清洗由高锰酸钾产生的二氧化锰褐色污物。

草酸洗液配制方法:将 10g 草酸溶于水,加 5ml 盐酸,加水至 100ml。

6. 碘-碘化钾洗液可用清洗由硝酸银产生的黑色污物。

碘-碘化钾洗液配制方法:将 1g 碘和 2g 碘化钾溶于水中,加水至 100ml。

7. 有机溶剂如苯、乙醚、酮等也可用有针对性的污物清洗。

第二章 标准滴定溶液 浓度单位的理论基础

1971年10月,由41个国家参加召开的第十四届国际计量大会,决定采用物质的量作为国际单位制的基本量,单位为摩尔,符号为 mol。

1984年2月,国务院发布命令:“我国的计量单位一律采用《中华人民共和国法定计量单位》。

国家计量局早在1983年11月就提议:“从一九八六年起,凡新制订,修订的各级技术标准、计量检定规程、新撰写的研究报告、学术论文以及技术情报资料等均应使用法定计量单位。”“一九九〇年年底以前,全国各行各业应全面完成向法定计量单位过渡,自一九九一年一月起,不允许再使用非法定计量单位。

我国的法定计量单位,是以国际单位制的单位为基础而构成的,这为采用国际先进标准创造了极其重要的先决条件。

国家标准 GB 601—88 规定,标准滴定溶液浓度单位采用物质的量浓度,单位是摩尔每升(mol/L)。废除当量浓度。当量不是一个量的单位,而是表示化合物相互作用时数量关系,即化合物相互作用时彼此相当的量。物质的当量必须是与某一个化学反应联系着,离开化学反应谈某物质的当量,常会引起错误,这是很不科学的。

一、物质的量和浓度单位

物质的量—— n 作为一个物理量而列入国际单位制 SI 中成为基本量之一，其单位摩尔 (mol) 列为七个基本单位之一，并赋予新的定义。

(一) 摩尔——mol

摩尔是一系统的物质的量，该系统中所包含的基本单元数与 0.012kg 碳-12 的原子数目相等。在使用摩尔时，基本单元应予以指明，可以是原子、分子、离子、电子及其他粒子，或是这些粒子的特定组合。

(二) 物质的量—— n

物质的量是一系统中物质所含有基本单元的数量，是以阿伏加德罗常数为计数单位，其数值等于 6.022×10^{23} ，则该物质的量就是 1 摩尔 mol。

$$n(\text{mol}) = \frac{N}{L} \quad (2-1)$$

(三) 元素的相对原子质量—— A_r

1960 年规定，把碳-12 的原子质量定为 12.0000，作为原子质量的标准，统一的原子质量单位等于 1 个碳-12 原子质量的 $1/12$ ，约为 $1.6605655 \times 10^{-27} \text{kg}$ ，其他元素的原子质量就是该元素原子质量的相当于 $1.6605655 \times 10^{-27} \text{kg}$ 的倍数。

元素的平均原子质量与核素碳-12 原子质量的 $1/12$ 之比。称为元素的相对原子质量，它不等于就是原子的质量。是无量纲量。

(四) 物质的相对分子质量—— M_r

物质的分子或特定单元的平均质量与核素碳-12 原子质量的 $1/12$ 之比称为物质的相对分子质量。是无量纲量。