

UDC 54-41
G 61



中华人民共和国国家标准

GB 10737—89

工作基准试剂(容量) 称量电位滴定法通则

Working chemical
General rules for the potentiometric weight titration

1989-03-31 发布

1989-12-01 实施

国家技术监督局 发布

中华人民共和国国家标准

工作基准试剂（容量） 称量电位滴定法通则

GB 10737—89

Working chemical General rules for the potentiometric weight titration

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用天平称量标准滴定溶液或基准溶液的用量，以电位滴定法确定终点的含量测定方法。本方法的精密度为 0.02%，总不确定度为±0.05%。

本标准适用于含量为 99.95%~100.05% 工作基准试剂（容量）的含量测定。特别适用于用指示剂滴定法终点不易掌握的测定。

2 引用标准

GB 601 化学试剂 滴定分析（容量分析）用标准溶液的制备

GB 6682 实验室用水规格

3 方法原理

使用分析天平称量标准滴定溶液或基准溶液的质量，确定标准滴定溶液或基准溶液的用量。在滴定时，将规定的指示电极和参比电极浸入同一被测溶液中，用规定的标准滴定溶液或基准溶液滴定，在滴定过程中，参比电极的电位保持恒定，指示电极的电位不断改变。在化学计量点前后，溶液中被测物质质量微小的变化，会引起指示电极电位的急剧变化，指示电极电位的突跃点即为滴定终点。

4 试剂

实验室用水应符合 GB 6682 中三级水的规格。

本标准中所用标准滴定溶液按 GB 601 之规定配制。

5 仪器和装置

5.1 一般实验室仪器

5.2 称量滴定瓶：100mL〔见附录 A（补充件）〕。

5.3 反应瓶：500mL〔见附录 A（补充件）〕。

5.4 离子计或酸度计：应具有±2 mV 或 0.02pH 单位的精确度。

5.5 电极：包括指示电极和参比电极。

5.5.1 指示电极：

5.5.1.1 玻璃电极；

5.5.1.2 铂电极；

5.5.1.3 银电极；

5.5.1.4 硫离子选择电极；

5.5.1.5 钙离子选择电极；

中华人民共和国化学工业部 1989-03-31 批准

1989-12-01 实施

5.5.1.6 汞电极。

5.5.2 参比电极：

5.5.2.1 饱和甘汞电极；

5.5.2.2 双盐桥饱和甘汞电极；

5.6 电磁搅拌器。

5.7 分析天平：感量为 0.01 mg 及 0.1 mg。

6 操作步骤

6.1 滴定

称取适量于规定条件下恒重的试样或第一基准试剂，称准至 0.000 01g（用二等砝码），置于反应瓶中，加适量水溶解，插入规定的指示电极和参比电极。取适量规定的标准滴定溶液或基准溶液，置于干燥的称量滴定瓶中，称量，称准至 0.000 1 g。按图 1 所示连接好装置。开动电磁搅拌器，用规定的标准滴定溶液或基准溶液滴定，观察电位变化。当滴入所需量的大约百分之九十五以后，每隔 10mV 左右记录一次电位值，并称量标准滴定溶液或基准溶液用量。在化学计量点前后，每滴加 10mg 左右（约 1/4 滴）称量一次标准滴定溶液或基准溶液用量，记录相应的电位值，继续滴定至电位变化不大为止。记录每次滴加标准滴定溶液或基准溶液的质量和电位。用二级微分法确定终点。

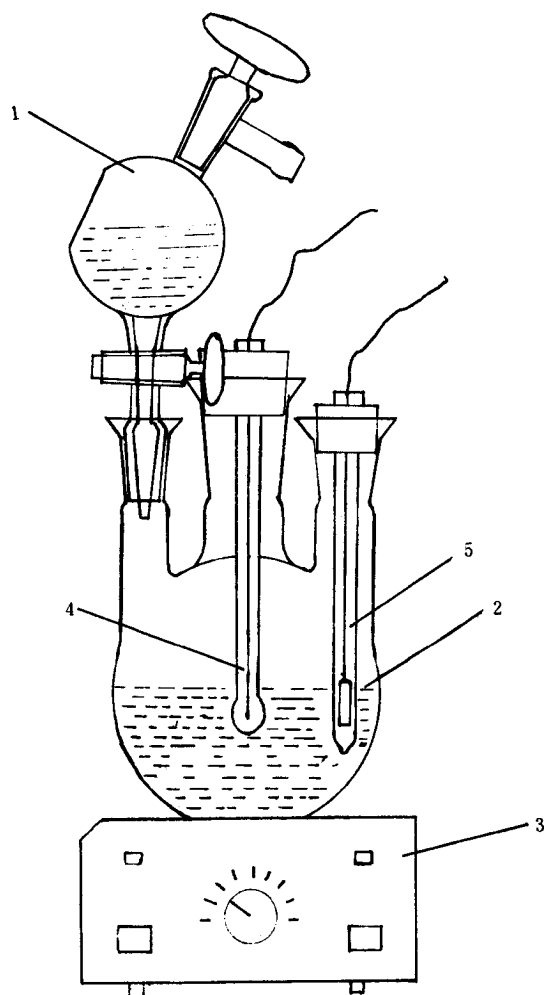


图 1 实验装置

1—称量滴定瓶；2—反应瓶；3—电磁搅拌器；
4—指示电极；5—参比电极

每测定一个试样最少要两人各做四平行，八次测定的极差不得大于 0.05%。

在日常检验工作中，对同一种物质，可先用二级微分法确定终点电位，以后测定时，直接滴定到该终点电位，称量滴定终点时所消耗的标准滴定溶液或基准溶液的质量。当电极使用半年后或用其他仪器和电极测定时，应重新确定终点电位。

6.2 终点的确定（二级微分法）

将每滴定一次标准滴定溶液或基准溶液后的质量 m 和对应的电位 E (mV) 或 pH 值列成表格，并计算下列数值：

每次滴加标准滴定溶液或基准溶液的质量 Δm 。

每次滴加标准滴定溶液或基准溶液引起的电位或 pH 值的变化 ΔE 或 ΔpH 。

一级微商值，即单位质量标准滴定溶液或基准溶液引起的电位或 pH 值的变化，数值上等于 $\Delta E/\Delta m$ 或 $\Delta \text{pH}/\Delta m$ 。

二级微分值，数值上等于相邻的一级微商之差。

一级微商最大（或最小）、二级微分等于零时，为滴定终点。

滴定终点时标准滴定溶液或基准溶液的质量按式（1）计算：

$$m_0 = m + \left(\frac{a}{a-b} \times \Delta m \right) \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中： m_0 ——滴定终点时所用标准滴定溶液或基准溶液的质量，g；

m ——二级微分为 a 时标准滴定溶液或基准溶液的质量，g；

a ——二级微分为零前的二级微分值；

b ——二级微分为零后的二级微分值；

Δm ——由二级微分为 a 至二级微分为 b ，所用标准滴定溶液或基准溶液的质量。

实例见表 1。

表 1

m/g	E/mV	$\Delta E/\text{mV}$	$\Delta m/\text{g}$	一级微商 $\Delta E/\Delta m$	二级微分
28.384 0	237.6	—4.3	0.009 9	—434.3	—
28.393 9	233.3	—8.1	0.012 7	—637.8	—203.5
28.406 6	225.2	—16	0.010 0	—160 0	—962.2
28.416 6	213.6	—32.6	0.008 4	—388 1	—2 281
28.425 0	181.0	—21.5	0.012 4	—1 733.9	+2 147.1
28.437 4	159.5	—10.5	0.015 2	—690.8	+1 043.1
28.452 6	149.0	—4.1	0.012 0	341.7	+349.1
28.464 6	144.9				—

在表 1 中，一级微商的最小值为—3 881，二级微分为零之点在—2 281 和+2 147.1 之间。由表 1 中查得 $a=-2\ 281$ 、 $b=+2\ 147.1$ 、 $m=28.416\ 6\text{g}$ 、 $\Delta m=0.008\ 4\text{g}$ 。

$$\begin{aligned}
 m_0 &= 28.4166 + \frac{-2.881}{-2.881 - 2.147.1} \times 0.0084 \\
 &= 28.4166 + 0.0043 \\
 &= 28.4209 \text{ g} \\
 E_0 &= 213.6 + \frac{-2.881}{-2.881 - 2.147.1} \times (-32.6) \\
 &= 213.6 - 16.8 \\
 &= 197 \text{ mV}
 \end{aligned}$$

7 计算

7.1 标准滴定溶液的质量摩尔浓度按式 (2) 计算:

$$b = \frac{m_1}{m_2 \cdot A} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中: b ——标准滴定溶液之质量摩尔浓度, mol/kg;

m_1 ——第一基准试剂之质量, g;

m_2 ——待标定标准滴定溶液之质量, g;

A ——与 1.000 0g 标准滴定溶液 (浓度 b 为 1.000 0mol/kg) 相当的, 以克表示的第一基准试剂的质量。

7.2 工作基准试剂含量按式 (3) 计算:

$$X = \frac{m_2 \cdot b \cdot A_1}{m_3} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中: X ——工作基准试剂之百分含量, %;

m_2 ——标准滴定溶液或基准溶液之质量, g;

b ——标准滴定溶液或基准溶液之质量摩尔浓度, mol/kg;

A_1 ——与 1.000 0g 标准滴定溶液或基准溶液 (浓度 b 为 1.000 0mol/kg) 相当的, 以克表示的工作基准试剂的质量;

m_3 ——试样质量, g。

若标定标准滴定溶液时所需的第一基准试剂与被测试样不一致时, 或用基准溶液滴定含量时, 公式 (2)、(3) 中 m_1 、 m_2 、 m_3 在代入公式前应按附录 B (补充件) 进行浮力校正。

8 方法的精密度和准确度

8.1 精密度

本方法的精密度以标准偏差表示, 标准偏差 S 按式 (4) 计算, 不得大于 0.02%。

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中: S ——标准偏差;

X_i ——某一测定值;

$\bar{X}$ —— n 次测定平均值;

n ——测定次数。

8.2 准确度

本方法的准确度以不确定度表示, 不确定度 $U_{\text{工作}}$ 按式 (5) 计算, 应在 $\pm 0.05\%$ 之内。

$$U_{\text{工作}} = \sqrt{U_{\text{第一}}^2 + \sum_{i=1}^n U_i^2} \dots\dots\dots (5)$$

式中： $U_{\text{工作}}$ ——工作基准试剂给出的含量值的不确定度；

$U_{\text{第一}}$ ——第一基准试剂给出的含量值的不确定度；

U_i ——用第一基准试剂测定工作基准试剂的整个过程中，每个环节的不确定度；

n ——对于 $U_{\text{工作}}$ 有影响的环节数。

U_i 表示下列几个环节的不确定度：

a. U_1 ：称量所用砝码的不确定度。

b. U_2 ：所用相对分子质量的不确定度。

c. U_3 ：用第一基准试剂标定标准滴定溶液时所得浓度值的不确定度，按式 (6) 计算：

$$U_3 = \frac{t_{\frac{0.05}{2}, (n-1)}}{\sqrt{n}} \cdot S \dots\dots\dots (6)$$

式中： $t_{\frac{0.05}{2}, (n-1)}$ ——自由度为 $(n-1)$ 、置信概率为 95% 时 t 分布置信系数；

S ——用第一基准试剂标定标准滴定溶液浓度时的标准偏差；

n ——测定次数。

公式 (6) 中当 $n=10$ 时， $\frac{t_{\frac{0.05}{2}, (n-1)}}{\sqrt{n}}=0.715$ ；当 $n=8$ 时， $\frac{t_{\frac{0.05}{2}, (n-1)}}{\sqrt{n}}=0.838$ 。

d. U_4 ：用标准滴定溶液滴定含量时所得含量值的不确定度，其不确定度按式 (6) 计算，其中 S 为用标准滴定溶液滴定工作基准试剂含量时的标准偏差。

若用基准溶液直接滴定工作基准试剂含量时， U_i 表示下列几个环节的不确定度：

a. U_1 ：称量所用砝码的不确定度。

b. U_2 ：所用相对分子质量的不确定度。

c. U_3 ：用第一基准试剂配制基准溶液时所得浓度值的不确定度。

d. U_4 ：用基准溶液滴定工作基准试剂含量时所得含量值的不确定度。 U_4 按式 (6) 计算，其中 S 为用基准溶液滴定工作基准试剂含量时的标准偏差。

8.3 保证值

在报告测定结果时，应给出测定结果的保证值，保证值用 $\bar{X} \pm U_{\text{工作}}$ 表示。

附录 A
称量电位滴定仪器
(补充件)

A1 称量滴定瓶

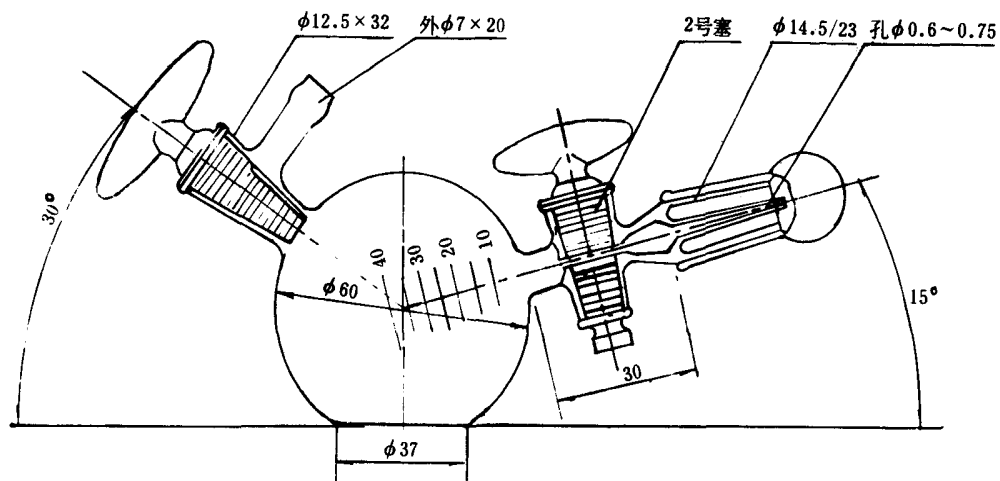


图 A1

A2 反应瓶

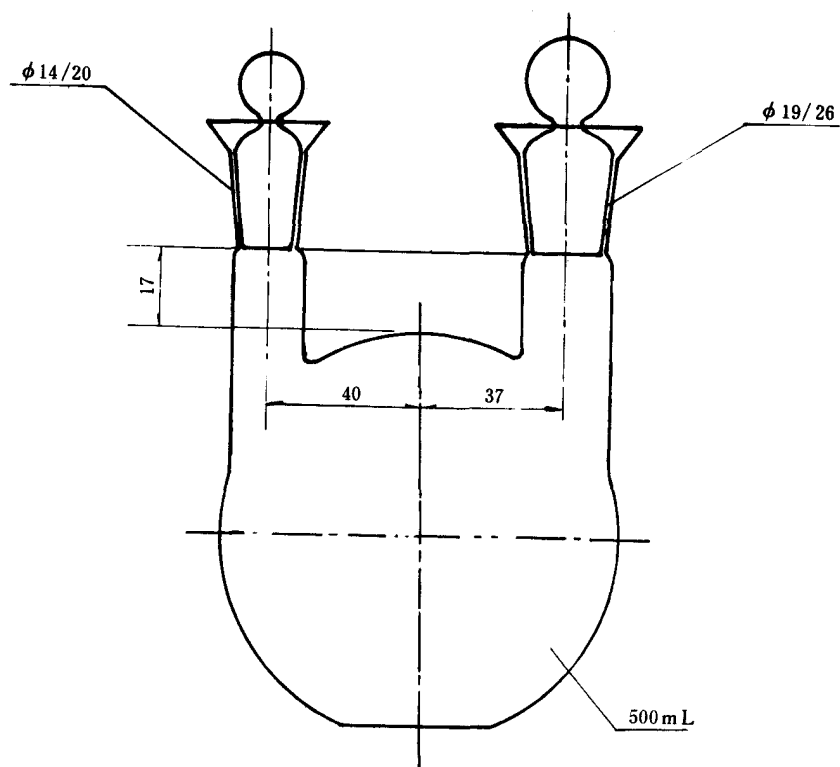


图 A2

附 录 B
试样质量的浮力校正
(补充件)

空气浮力校正后的试样质量按式 (B1) 计算:

$$m_1 = m_2 + \rho_1 \left(\frac{1}{\rho_2} - \frac{1}{\rho_3} \right) m_2 \quad \dots\dots\dots (B1)$$

$$\rho_1 = 0.00129 \left(\frac{273.15}{t + 273.15} \right) \left(\frac{p_1 - 0.3783 p_2}{101.3} \right) \quad \dots\dots\dots (B2)$$

$$p_2 = W \cdot p_3 \quad \dots\dots\dots (B3)$$

式中: m_1 ——浮力校正后的物质质量, g;

m ——试样 (或标准滴定溶液或基准溶液) 的质量, g;

ρ_1 ——湿空气的密度, g/cm³;

ρ_2 ——试样 (或标准滴定溶液或基准溶液) 的密度, g/cm³;

ρ_3 ——砝码的密度, g/cm³;

p_1 ——大气压, kPa;

p_2 ——室温下水的蒸气压, kPa;

t ——室温, °C;

W ——相对湿度, %;

p_3 ——室温下水的饱和蒸气压, kPa。

附加说明:

本标准由全国化学标准化技术委员会化学试剂分会提出。

本标准由北京化学试剂总厂归口。

本标准由北京化工厂负责起草。

本标准主要起草人麦金枝。