

## 常用标准溶液的配制与标定操作规程汇总 2010 版本

### 常用标准溶液的配制与标定操作规程 2010

- |   |   |
|---|---|
| 1 乙二胺四醋酸二钠滴定液<br>(0.05mol/L)                          | 17 硝酸汞滴定液 (0.02mol/L 或<br>0.05mol/L)                    |
| 2 乙醇制氢氧化钾滴定液(0.5mol/L<br>或 0.1mol/L)                  | 18 硝酸银滴定液(0.1mol/L)                                     |
| 3 四苯硼钠滴定液 (0.02mol/L)                                 | 19 硫代硫酸钠滴定液 (0.1mol/L 或<br>0.05mol/L)                   |
| 4 甲醇制氢氧化钠滴定液(0.1mol/L)                                | 20 硫氰酸铵滴定液(0.1mol/L)                                    |
| 5 甲醇钠滴定液 (0.1mol/L)                                   | 21 硫酸亚铁铵 (0.1mol/L)                                     |
| 6 甲醇锂滴定液 (0.1mol/L)                                   | 22 硫酸滴定液 (0.5mol/L,<br>0.25mol/L, 0.1mol/L 或 0.05mol/L) |
| 7 亚硝酸钠滴定液 (0.1mol/L)                                  | 23 硫酸铈滴定液(0.1mol/L)                                     |
| 8 草酸滴定液 (0.05mol/L)                                   | 24 锌滴定液 (0.05mol/L)                                     |
| 9 氢氧化四丁基胺滴定液 (0.1<br>mol/L)                           | 25 碘滴定液 (0.05mol/L)                                     |
| 10 氢氧化钠滴定液 (1mol/L,<br>0.5mol/L 或 0.1mol/L)           | 26 碘酸钾滴定液 (0.05 mol/L 或<br>0.01667mol/L)                |
| 11 重铬酸钾滴定液(0.01667mol/L)                              | 27 溴滴定液 (0.05mol/L)                                     |
| 12 羟铵盐滴定液 (0.01mol/L)                                 | 28 溴酸钾滴定液(0.01667mol/L)                                 |
| 13 盐酸滴定液 (1mol/L, 0.5 mol/L,<br>0.2 mol/L 或 0.1mol/L) | 29 醋酸钠滴定液 (0.1mol/L)                                    |
| 14 高氯酸滴定液 (0.1 mol/L)                                 | 30 氯化钡滴定液 (0.1mol/L)                                    |
| 15 高氯酸钡滴定液 (0.05mol/L)                                | 31 硝酸铋滴定液 (0.01mol/L)                                   |
| 16 高锰酸钾滴定液 (0.02mol/L)                                | 32 氢氧化四甲基铵滴定液<br>(0.1mol/L)                             |

## 1 主题内容与适用范围

本程序规定了滴定液的配制、标定、存放、发放要求。

本程序适用于质检中心滴定液的管理。

## 2 相关文件

《中国药典》2010 版

《中国药品检验标准操作规程》

## 3 术语

滴定液：系指在容量分析中用于滴定被测物质含量的标准溶液，具有准确的浓度（取 4 位有效数字）。

基准物质：用来测定滴定液浓度的，且有恒定的分子式，称取时及配制后性质稳定的物质。

标定：系指根据规定的方法，用基准物质或已标定的滴定液准确测定滴定液浓度（mol/L）的操作过程。

精密称定：系指称取重量应准确至所取重量的千分之一。

恒重：除另有规定外，系指供试品连续两次干燥或炽灼后的重量差异在 0.3mg 以下的重量。

## 4 目标与原则

通过实施本程序，配制出精确的滴定液，提高分析工作的准确度与精密密度。

## 5 管理内容

### 5.1 仪器与用具

5.1.1 分析天平 其分度值（感量）应为 0.1 mg 或小于 0.1mg，毫克组砝码需经校正，并列有校正表备用。

5.1.2 10、25 和 50ml 滴定管 应附有该滴定管的校正曲线或校正值。

5.1.3 10、15、20 和 25ml 移液管 其真实容量应经校准，并附有校正值。

5.1.4 250ml 和 1000ml 量瓶 应符合国家 A 级标准，或附有校正值。

## 5.2 试药与试液

5.2.1 均应按下列各滴定液项下的规定取用。

5.2.2 基准试剂应有专人负责保管与领用。

## 5.3 配制

滴定液的配制方法有间接配制法与直接配制法两种，应根据规定选用，并应遵循下列有关规定。

5.3.1 所用溶剂“水”，系指蒸馏水或去离子水，在未注明有其他要求时，应符合纯化水的规定。

5.3.2 采用间接配制法时，溶质与溶剂的取用量均应根据规定量进行称取或量取，并且制成后滴定液的浓度值应为其名义值的 0.95~1.05；如在标定中发现其浓度值超出其名义值的 0.95~1.05 范围时，应加入适量的溶质或溶剂予以调整。当配制量大于 1000ml 时，其溶质与溶剂的取用量均应按比例增加。

5.3.3 采用直接配制法时，其溶质应采用“基准试剂”，并按规定条件干燥至恒重后称取，取用量应为精密称定（精确至 4~5 位有效数字），并置 1000ml 量瓶中，加溶剂溶解并稀释至刻度，摇匀。配制过程中应有核对人，并在记录中签名以示负责。

5.3.4 配制浓度等于或低于 0.02mol/L 的滴定液时，除另有规定外，应于临用前精密量取浓度等于或大于 0.1mol/L 的滴定液适量，加新沸过的冷水或规定的溶剂定量稀释制成。

5.3.5 配制成的滴定液必须澄清，必要时可滤过；并按各该滴定液项下的〔贮藏〕条件贮存，经下述标定其浓度后方可使用。

## 5.4 标定

“标定”系指根据规定的方法，用基准物质或已标定的滴定液准确测定滴定液浓度（mol/L）的操作过程；应严格遵照本规定中各该滴定液项下的方法进行标定，并应遵循下列有关规定。

5.4.1 工作中所用分析天平及其砝码、滴定管、量瓶和移液管等，均应经过检定合格；其校正值与原标示值之比的绝对值大于 0.05% 时，应在计算中采用校正值予以补偿。

5.4.2 标定工作宜在室温（10~30℃）下进行，并应在记录中注明标定时的室内温度。

5.4.3 所用基准物质应采用“基准试剂”，取用时应先用玛瑙乳钵研细，并按规定条件干燥，置干燥器中放冷至室温后，精密称取（精确至 4~5 位数）；有引湿性的基准物质宜采用“减量法”进行称重。如系以另一已标定的滴定液作为标准溶液，通过“比较”进行标定，则该另一已标定的滴定液的取用应为精密量取（精确至 0.01ml），用量除另有规定外应等于或大于 20ml），其浓度亦应按本规定规定准确标定。

5.4.4 根据滴定液的消耗量选用适宜容量的滴定管；滴定管应洁净，玻璃活塞应密合、旋转自如，盛装滴定液前，应先用少量滴定液淋洗 3 次，盛装滴定液后，宜用小烧杯覆盖管口。

5.4.5 标定中，滴定液宜从滴定管的起始刻度开始；滴定液的消耗量，除另有特殊规定外，应大于 20ml，读数应估计到 0.01ml。

5.4.6 标定中的空白试验，系指在不加供试品或以等量溶剂替代供试液的情况下，按同法操作和滴定所得的结果。

5.4.7 标定工作应由初标者（一般为配制者）和复标者在相同条件下各作平行试验 3 份；各项原始数据经校正后，根据计算公式分别进行计算：3 份平行试验结果的相对平均偏差，除另有规定外，不得大于 0.1%；初标平均值

和复标平均值的相对偏差也不得大于 0.1%；标定结果按初、复标的平均值计算，取 4 位有效数字。

5.4.8 直接法配制的滴定液，其浓度应按配制时基准物质的取用量（准确至 4~5 位数）与量瓶的容量（加校正值）以及计算公式进行计算，最终取 4 位有效数字。

5.4.9 临用前按稀释法配制浓度等于或低于 0.02mol/L 的滴定液，除另有规定外，其浓度可按原滴定液（浓度等于或大于 0.1mol/L）的标定浓度与取用量（加校正值），以及最终稀释成的容量（加校正值），计算而得。

## 5.5 贮藏与使用

5.5.1 滴定液在配制后应按各滴定液规定的〔贮藏〕条件贮存，一般宜采用质量较好的具玻璃塞的玻璃瓶。

5.5.2 应在滴定液贮瓶外的醒目处贴上标签，写明滴定液名称及其标示浓度；并在标签下方加贴如下内容的表格，根据记录填写。

配制或标定日	室	浓度或校正因子	配制者	标定者	复核者
期	温	（“F”值）			

5.5.3 滴定液经标定所得的浓度或其“F”值，除另有规定外，可在 3 个月内应用；过期应重新标定。当标定与使用时的室温相差未超过 10℃时，除另有规定外，其浓度值可不加温度补正值；但当室温之差超过 10℃，应加温度补正值，或按本操作规程 5.4.7 的要求进行重新标定。

5.5.4 当滴定液用于测定原料药的含量时，为避免操作者个体对判断滴定终点的差异而引入的误差，必要时可由使用者按本操作规程 5.4.7 的要求重新

进行标定；其平均值与原标定值的相对偏差不得大 0.1%，并以使用者复标的结果为准。

5.5.5 取用滴定液时，一般应事先轻摇贮存有大量滴定液的容器，使与黏附于瓶壁的液滴混合均匀，而后分取略多于需用量的滴定液置于洁净干燥的具塞玻璃瓶中，用以直接转移至滴定管内，或用移液管量取，避免因多次取用而反复开启贮存滴定液的大容器；取出后的滴定液不得倒回原贮存容器中，以避免污染。

5.5.6 当滴定液出现浑浊或其他异常情况时，该滴定液应即弃去，不得再用。

## 6 滴定液配制及标定法

### 6.1 乙二胺四醋酸二钠滴定液（0.05mol/L）

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 372.24$        $18.61\text{g} \rightarrow 1000\text{ml}$

【配制】 取乙二胺四醋酸二钠 19g，加适量水使溶解成 1000ml，摇匀。

【标定】 取于约 800℃灼烧至恒重的基准氧化锌 0.12g，精密称定，加稀盐酸 3ml 使溶解，加水 25ml，加 0.025% 甲基红的乙醇溶液 1 滴，滴加氨试液至溶液显微黄色，加水 25ml 与氨-氯化铵缓冲液（pH10.0）10ml，再加铬黑 T 指示剂少量，用本液滴定至溶液由紫色变为纯蓝色，并将滴定的结果用空白试验校正。每 1ml 乙二胺四醋酸二钠滴定液（0.05mol/L），相当于 4.069mg 的氧化锌。根据本液的消耗量与氧化锌的取用量，算出本液的浓度，即得。

【贮藏】 置玻璃塞瓶中，避免与橡皮塞、橡皮管等接触。

#### 【有关注释及注意事项】

（1）配制过程中，乙二胺四醋酸二钠不易即时完全溶解，可采用加热促使其完全溶解，或在配制放置数日后再行标定。

（2）氧化锌在空气中能缓缓吸收二氧化碳，因此对标定中的基准氧化锌，要强调经 800℃灼烧至恒重。具体操作为：取基准氧化锌约 1g，用玛瑙研

钵研细，置具盖磁坩埚中，于 800℃灼烧至恒重；移置称重量瓶中，密盖，贮于干燥器中备用。

(3) 滴定时溶液的 pH 值要较严控制，因此在基准氧化锌加稀盐酸 3ml（不宜过多）溶解并加水 25ml 稀释后，应以甲基红为指示剂，滴加氨试液以中和多余的稀盐酸，而后再加水 25ml 与氨-氯化铵缓冲液（pH10.0）10ml，才能控制溶液的 pH 值为 10 左右。

(4) 铬黑 T 在水或醇溶液中不稳定，故规定采用固体粉末状的铬黑 T 指示剂，而不采用指示液。

(5) 滴定至终点时，滴定液要逐滴加入，并充分摇匀，以防终点滴过。

(6) 由于在加入的试剂中可能混杂有金属离子而消耗滴定液，因此需将滴定的结果用空白试验校正。

(7) 乙二胺四醋酸二钠滴定液（0.05mol/L）的“F”值按下式计算：

$$F = \frac{m}{(V_1 - V_2) \times 4.069}$$

式中：m 为基准氧化锌的称取量（mg）；

$V_1$  为滴定中本滴定液的用量（ml）；

$V_2$  为空白试验中本滴定液的用量（ml）；

4.069 为与每 1ml 的乙二胺四醋酸二钠滴定液（0.05mol/L）相当以毫克表示的氧化锌的质量。

上式中如将 F 改以浓度 C (mol/L) 计，则式中的“4.069”应该为“81.38”。

(8) 乙二胺四醋酸二钠滴定液应贮于具玻璃塞的玻璃瓶中保存，避免与橡皮管、橡皮塞等接触。

## 6.2 乙醇制氢氧化钾滴定液（0.5mol/L 或 0.1mol/L）

KOH=56.11

28.06g→1000ml

5.611g→1000ml

**【配制】**乙醇制氢氧化钾滴定液（0.5mol/L） 取氢氧化钾 35g，置锥形瓶中，加无醛乙醇适量使溶解并稀释成 1000ml，用橡皮塞密塞，静置 24 小时后，迅速倾去上清液，置具橡皮塞的棕色玻璃瓶中。

乙醇制氢氧化钾滴定液（0.1mol/L） 取氢氧化钾 7g，置锥形瓶中，加无醛乙醇适量使溶解并稀释成 1000ml，用橡皮塞密塞，静置 24 小时后，迅速倾去上清液，置具橡皮塞的棕色玻璃瓶中。

**【标定】**乙醇制氢氧化钾滴定液(0.5mol/L) 精密量取盐酸滴定液(0.5mol/L) 25ml，加水 50ml 稀释后，加酚酞指示剂数滴，用本液滴定。根据本液的消耗量，算出本液的浓度，即得。

乙醇制氢氧化钾滴定液（0.1mol/L） 精密量取盐酸滴定液（0.1mol/L） 25ml，加水 50ml 稀释后，加酚酞指示剂数滴，用本液滴定。根据本液的消耗量，算出本液的浓度，即得。

本液临用前应标定浓度。

**【贮藏】**置具橡皮塞的棕色玻璃瓶中，密闭保存。

**【有关注释及注意事项】**

（1）氢氧化钾（KOH）的分子量为 56.11，配制本滴定液 1000ml 应取 KOH 28.06g，但因分析纯的氢氧化钾的含量约为 82%，故取氢氧化钾 35g（相当于 KOH 约 28.7g）。

（2）乙醇中的醛类在氢氧化钾溶液中受光线作用聚合而呈黄色，故需强调用无醛乙醇作溶剂。无醛乙醇的制备参见《指示剂、试液、缓冲液的配制操作程序》。

（3）碱液会腐蚀玻璃使瓶塞不易开启，并为防止吸收二氧化碳和乙醇的挥发，以及避免光线的作用，本滴定液应贮存于具橡胶塞的棕色玻瓶中，密闭保存。



(4) 本滴定液应在临用前标定，其浓度  $C$  (mol/L) 按下式计算：

$$C \text{ (mol/L)} = \frac{C_1 \times 25.00}{V}$$

式中  $C_1$  为盐酸滴定液 (0.5mol/L) 的标定浓度 (mol/L)；

25.00 为精密量取盐酸滴定液 (0.5mol/L) 的容量 (ml)；

$V$  为本滴定液的用量 (ml)。

上式中如将  $C_1$  改用盐酸滴定液 (0.5mol/L) 的  $F$  值表示，则式中的  $C$  即为本滴定液 (0.5mol/L) 的  $F$  值。

### 6.3 四苯硼钠滴定液 (0.02mol/L)

$(C_6H_5)_4BNa=342.22$       6.845g  $\rightarrow$  1000mL

【配制】取四苯硼钠 7.0g，加水 50ml 振摇使溶解，加入新配制的氢氧化铝凝胶（取三氯化铝 1.0g，溶于 25ml 水中，在不断搅拌下缓缓加氢氧化钠试液至 pH8~9），加氯化钠 16.6g，充分搅匀，加水 250ml，振摇 15 分钟，静置 10 分钟，滤过，滤液中滴加氢氧化钠试液至 pH8~9，再加水稀释至 1000ml，摇匀。

【标定】精密量取本液 10ml，加醋酸-醋酸钠缓冲液 (pH3.7) 10ml 与溴酚蓝指示液 0.5ml，用羟铵盐滴定液 (0.01mol/L) 滴定至蓝色，并将滴定的结果用空白试验校正。根据羟铵盐滴定液 (0.01mol/L) 的消耗量，算出本液的浓度，即得。

本液临用前应标定浓度。

如需用四苯硼钠滴定液(0.01mol/L)时,可取四苯硼钠滴定液(0.02mol/L)在临用前加水稀释制成。必要时标定浓度。

【贮藏】置棕色玻瓶中，密闭保存。

【有关注释及注意事项】

(1) 配制过程中“加入新配制的氢氧化铝凝胶”的目的为滤液澄清；其后的“振摇 15min”要强力振摇，否则制成后滴定液的浓度将偏低；“滤过”时要先倾去上清液滤过，尽可能不要把氢氧化铝凝胶倒入滤器，以免堵塞滤纸或滤器，影响滤过速度。

(2) 滴定至近终点时，滴定速度要慢，并不断振摇；蓝色滴定终点的出现，系由微过量的羟铵盐滴定液与指示剂溴酚蓝所形成，故应将滴定的结果用空白试验校正后计算浓度。

(3) 本滴定液在贮存过程中如出现浊度或沉淀，应重新滤过，或重新配制。

(4) 本滴定液应在临用前标定，其浓度  $C$  (mol/L) 按下式计算：

$$C \text{ (mol/L)} = C_1 \times (V_1 - V_2) / 10.00$$

式中  $C_1$  为羟铵盐滴定液 (0.01mol/L) 的标定浓度 (mol/L)；

$V_1$  为滴定中羟铵盐滴定液 (0.01mol/L) 用量 (ml)；

$V_2$  为空白试验中羟铵盐滴定液 (0.01mol/L) 用量 (ml)

10.00 为精密量取本滴定液的容量 (ml)。

(5) 标定中，3 份平行试验结果的相对平均偏差不得大于 0.2%。

(6) 如需制备四苯硼钠滴定液 (0.01mol/L) 时，可取四苯硼钠滴定液 (0.02mol/L) 在临用前加水稀释制成，并按同法标定其浓度。

#### 6.4 甲醇制氢氧化钠滴定液 (0.1mol/L)

KOH=56.11

5.611g→1000ml

【配制】取氢氧化钾 6.8g，加水 4ml 使溶解，加甲醇稀释成 1000ml，用橡皮塞密塞，静置 24 小时后，迅速倾取上清液，置具橡皮塞的棕色玻瓶中。

【标定】同 6.2 乙醇制氢氧化钾滴定液 (0.05mol/L) 的标定。

【贮藏】置具橡皮塞棕色玻瓶中，密闭保存。

【有关注释及注意事项】

参照 6.2 项下的【有关注释及注意事项】

## 6.5 甲醇钠滴定液（0.1mol/L）

$\text{CH}_3\text{ONa}=54.02$

5.402→1000ml

【配制】取无水甲醇（含水量 0.2% 以下）150ml，置于冰水冷却的容器中，分次加入新切的金属钠 2.5g，俟完全溶解后，加无水苯（含水量 0.02% 以下）适量，使成 1000ml，摇匀。

【标定】取在五氧化二磷干燥器中减压干燥至恒重的基准苯甲酸约 0.4g，精密称定，加无水甲醇 15ml 溶液 1 滴，用本液滴定至蓝色，并将滴定的结果用空白试验校正。每 1ml 的甲醇钠滴定液（0.1 mol/L）相当于 12.21mg 的苯甲酸。根据本液的消耗量与苯甲酸的取用量，算出本液的浓度，即得。

本液标定时应注意防止二氧化碳的干扰和溶剂的挥发，每次临用前均应重新标定。

【贮藏】置密闭的附有滴定装置的容器内，避免与空气中的二氧化碳及湿气接触。

### 【有关注释及注意事项】

（1）本滴定液用于在非水介质中滴定弱酸类药物，因此要求滴定液中不含水分或含水量在 0.05% 以下，以免影响结果。

（2）甲醇钠系在配制中以金属钠与无水甲醇作用生成，因此释放热量、反应剧烈，故应将无水甲醇置于用冷水冷却的容器中，分次加入新切的金属钠。金属钠应在煤油中切成片状，取其银白色具有光泽的部分，用滤纸片吸去附着的煤油；暴露在空气中的时间尽可能短，并注意安全；多余的少量金属钠应放回原容器中，不得任意丢弃，更不能与水接触。

（3）苯的毒性和挥发性都比甲苯大，因此英国和美国药典在配制本滴定液时，已用无水甲苯取代无水苯。苯或甲苯中的水分可用金属钠处理除去，再经蒸馏，收集沸程（苯为 79.5~81℃，甲苯为 109~111℃）内的馏出液，即得无水苯或无水甲苯。

(4) 本滴定液极易吸收空气中的二氧化碳及湿气，溶剂也易挥发，因此在标定中应加防范，并应在临用时标定，其浓度  $C$  (mol/L) 按下式计算：

$$C \text{ (mol/L)} = \frac{m}{(V_1 - V_2) \times 122.1}$$

式中： $m$  为基准苯甲酸的称取量 (mg)；

$V_1$  为滴定中本滴定液的用量 (ml)；

$V_2$  为空白试验中本滴定液的用量 (ml)；

122.1 为与每 1ml 的甲醇钠滴定液 (1.000mol/L) 相当以毫克表示的苯甲酸的质量。

上式中如将浓度  $C$  (mol/L) 改用  $F$  值表示，则式中的“122.1”应该为“12.21”。

(5) 标定中，基准苯甲酸的取用量也可改用“约 0.25g”。并用 25ml 的滴定管进行标定。

(6) 本滴定液应贮于密闭的硬质玻璃或聚乙烯容器内，以免与空气中的二氧化碳及湿气接触，并防止溶剂的挥发。

## 6.6 甲醇锂滴定液 (0.1mol/L)

$\text{CH}_3\text{OLi}=37.97$                        $3.797\text{g} \rightarrow 1000\text{ml}$

除取新切的金属锂 0.694g 外，该滴定液的配制、标定、贮藏、有关注释及注意事项等照本操作 6.5 甲醇钠滴定液 (0.1mol/L) 项下的方法。

## 6.7 亚硝酸钠滴定液 (0.1mol/L)

$\text{NaNO}_2=69.00$                        $6.900\text{g} \rightarrow 1000\text{mL}$

【配制】 取亚硝酸钠约 7.2g，加无水碳酸钠 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 0.10g，加水适量使溶解成 1000ml，摇匀。

**【标定】** 取在 120℃干燥至恒重的基准对氨基苯磺酸约 0.5g，精密称定，加水 30ml 及浓氨试液 3ml，溶解后，加盐酸（1→2）20ml，搅拌，在 30℃以下用本液迅速滴定，滴定时将滴定管尖端插入液面下约 2/3 处，随滴随搅拌；至近终点时，将滴定管尖端提出液面，用少量水洗涤尖端，洗液并入溶液中，继续缓缓滴定，用永停法指示终点。每 1ml 的亚硝酸钠滴定液（0.1mol/L）相当于 17.32mg 的对氨基苯磺酸。根据本液的消耗量与对氨基苯磺酸的取用量，算出本液的浓度，即得。

如需亚硝酸钠滴定液（0.05mol/L）时，可取亚硝酸钠滴定液（0.1mol/L）加水稀释制成。必要时标定浓度。

**【贮藏】** 置玻璃塞的棕色玻璃瓶中，密闭保存。

**【有关注释及注意事项】**

（1）配制中加入无水碳酸钠作为稳定剂。实验证明：0.7%亚硝酸钠溶液的 pH 值约为 6，呈弱酸性，导致亚硝酸钠的水解而不稳定，贮存后的浓度将随时间有明显的下降；如在每 1000ml 溶液中添加无水碳酸钠 0.10g，pH 值可保持在 10 左右，而使滴定液的浓度趋于稳定。

（2）标定中采用永停法指示终点，因此供试液宜在 150~200ml 的烧杯中进行滴定；滴定前应在试样中加入溴化钾 2g，以促进重氮化反应的速度；所用铂-铂电极也应于事前活化。

（3）为防止  $\text{HNO}_2$  的分解与逸失，滴定须在 30℃以下进行，并将滴定管尖端插入液面下约 2/3 处。常用滴定液尖端的长度不够，因此可在滴定管的下端用乳胶管连接一滴管进行滴定。灌装滴定液时，必将注意将乳胶管与滴管内的气泡排空，以免影响读数。

（4）滴定近终点时，滴定速度要慢，要缓缓逐滴加入，并继续搅拌，直至达到终点。

（5）本滴定液的浓度  $C(\text{mol/L})$  按下式计算：

$$C(\text{mol/L}) = \frac{m}{V \times 173.2}$$

式中：m 为基准对氨基苯磺酸的取用量（mg）；

V 为本滴定液的消耗量（ml）；

173.2 为与每 1ml 的亚硝酸钠滴定液（1.000mol/L）相当以毫克表示的对氨基苯磺酸的质量。

## 6.8 草酸滴定液（0.05mol/L）



【配制】取草酸 6.4g，加水适量使溶解成 1000ml，摇匀。

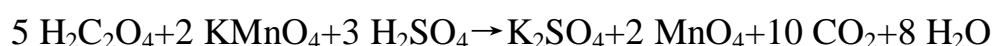
【标定】精密量取本液 25ml，加水 200ml 与硫酸 10ml，用高锰酸钾滴定液（0.02mol/L）滴定，至近终点时，加热至 65℃，继续滴定至溶液显微红色，并保持 30 秒钟不褪；当滴定终了时，溶液温度应不低于 55℃。根据高锰酸钾滴定液（0.02mol/L）的消耗量，算出本液的浓度，即得。

如需用草酸滴定液（0.25mol/L）时，可取草酸 32g，照上法配制与标定，但改用高锰酸钾滴定液（0.1mol/L）滴定。

【贮藏】置玻璃塞的棕色玻璃瓶中，密闭保存。

### 【有关注释及注意事项】

（1）本液的标定系在硫酸酸性条件下，直接用已标定的高锰酸钾滴定液（0.02mol/L）进行氧化-还原滴定。



被滴定溶液的酸性必须用硫酸调节，不能用硝酸或盐酸替代，因硝酸具有氧化性，而盐酸则能被高锰酸钾所氧化。被滴定溶液中硫酸的浓度应维持在 0.5~1 mol/L，故在约 250ml 的被滴定溶液中宜加硫酸 10ml。

(2) 滴定至近终点时，为加速反应，宜将被滴定溶液加温至 65℃；但温度过高，将导致草酸分解。滴定终点的显示，系微过量的高锰酸钾所显的微红色。

(3) 本滴定液的浓度  $C$  (mol/L) 按下式计算：

$$C(\text{mol/L}) = \frac{5C_1V}{2 \times 25.00}$$

式中： $C_1$  为高锰酸钾滴定液 (0.02mol/L) 的标定浓度 (mol/L)；

$V$  为高锰酸钾滴定液 (0.02mol/L) 的用量 (ml)；

25.00 为精密量取本滴定液的容量 (ml)；

5 与 2 分别为在标定过程中草酸与高锰酸钾参与化学反应的摩尔比。

## 6.9 氢氧化四丁基胺滴定液 (0.1 mol/L)

$(C_4H_9)_4NOH = 259.48$        $25.95g \rightarrow 1000mL$ ；

【配制】取碘化四丁基胺 40g，置具塞锥形瓶中，加无水甲醇 90ml 使溶解，置冰水浴中放冷，加氧化银细粉 20g，密塞，剧烈振摇 60 分钟；取此混合液数毫升，离心，取上清液检查碘化物，若显碘化物正反应，则在上述混合液中再加氧化银 2g，剧烈振摇 30 分钟后，再做碘化物试验，直至无碘化物反应为止。混合液用垂熔玻璃滤过，容器和垂熔玻璃滤器用无水甲苯洗涤 3 次，每次 50ml；合并洗液和滤液，用无水甲苯-无水甲醇 (3:1) 稀释至 1000ml，摇匀，并通入不含二氧化碳的干燥氮气 10 分钟。若溶液不澄清，可再加少量无水甲醇。

【标定】取在五氧化二磷干燥器中减压干燥至恒重的基准苯甲酸约 90mg，精密称定，加二甲基甲酰胺 10mg 使溶解，加 0.3% 麝香苯酚蓝的无水甲醇溶液 3 滴，用本液滴定至蓝色（以电位法校对终点），并将滴定的结果用

空白试验校正。每 1ml 氢氧化四丁基铵滴定液 (0.1mol/L) 相当于 12.21mg 的苯甲酸。根据本液的消耗量与苯甲酸的取用量, 算出本液的浓度, 即得。

【贮藏】置密闭的容器内, 避免与空气中的二氧化碳及湿气接触。

【有关注释及注意事项】

(1) 本滴定液亦用于在非水介质中滴定弱酸类药物, 因此要求在配制过程中用具应干燥, 溶剂应不含水分, 并避免与空气中二氧化碳及湿气接触。

(2) 氢氧化四丁基铵系由碘化四丁基胺与氧化银反应制得, 为使反应安全, 氧化银应研细并稍过量 (直至取上清液 2 滴加硝酸银试液 1 滴不显浑浊。)

(3) 本滴定液为强碱性非水溶剂的滴定液, 应在临用时标定。浓度  $C(\text{mol/L})$  的计算公式同 6.5 项下的计算公式。

(4) 标定中, 3 份平行试验结果的相对平均偏差不得大于 0.2%。

#### 6.10 氢氧化钠滴定液 (1mol/L, 0.5mol/L, 0.1mol/L)

$\text{NaOH}=40.00$        $40.00\text{g}\rightarrow 1000\text{mL}$ ;     $20.00\text{g}\rightarrow 1000\text{mL}$ ;     $4.000\text{g}\rightarrow 1000\text{mL}$

【配制】取氢氧化钠适量, 加水振摇使溶解成饱和溶液, 冷却后, 置聚乙烯塑料瓶中, 静置数日, 澄清后备用。

氢氧化钠滴定液 (1mol/L): 取澄清的氢氧化钠饱和溶液 56ml, 加新沸过的冷水使成 1000ml, 摇匀。

氢氧化钠滴定液 (0.5mol/L): 取澄清的氢氧化钠饱和溶液 28ml, 加新沸过的冷水使成 1000ml, 摇匀。

氢氧化钠滴定液 (0.1mol/L): 取澄清的氢氧化钠饱和溶液 5.6ml, 加新沸过的冷水使成 1000ml, 摇匀。

【标定】氢氧化钠滴定液 (1mol/L): 取在  $105^{\circ}\text{C}$  干燥至恒重的基准邻苯二甲酸氢钾约 6g, 精密称定, 加新沸过的冷水 50mL, 振摇, 使其尽量溶解; 加酚酞指示液 2 滴, 用本液滴定; 在接近终点时, 应使邻苯二甲酸氢钾完



全溶解，滴定至溶液显粉红色。每 1mL 的氢氧化钠滴定液（1mol/L）相当于 204.2mg 的邻苯二甲酸氢钾，根据本液的消耗量与邻苯二甲酸氢钾的取用量，算出本液的浓度，即得。

氢氧化钠滴定液（0.5 mol/L）：取在 105℃干燥至恒重的基准邻苯二甲酸氢钾 3g，照上法标定。每 1ml 的氢氧化钠滴定液（0.5mol/L）相当于 102.1mg 的邻苯二甲酸氢钾。

氢氧化钠滴定液（0.1 mol/L）：取在 105℃干燥至恒重的基准邻苯二甲酸氢钾 0.6g，照上法标定。每 1ml 的氢氧化钠滴定液（0.1mol/L）相当于 20.42mg 的邻苯二甲酸氢钾。

如需用氢氧化钠滴定液（0.05 mol/L，0.02 mol/L 或 0.01 mol/L）时，可取氢氧化钠滴定液（0.1mol/L）加新沸过的冷水稀释制成。必要时，可用盐酸滴定液（0.05 mol/L，0.02 mol/L 或 0.01 mol/L）标定浓度。

**【贮藏】**置聚乙烯塑料瓶中，密封保存；塞中有 2 孔，孔内各插入玻璃管 1 支，一管与钠石灰管相连，一管供吸出本液使用。

#### **【有关注释及注意事项】**

（1）配制本滴定液，采用量取澄清的氢氧化钠饱和溶液和新沸过的冷水制成，其目的在于排除碳酸钠和二氧化碳的干扰。

（2）制备氢氧化钠饱和溶液时，可取氢氧化钠 500g，分别加入盛有水 450~500ml 的 1000ml 容器中，边加边搅拌使溶解成饱和溶液，冷却至室温，将溶液连同过量的氢氧化钠转移至聚乙烯塑料瓶中，密塞静置数日后使碳酸钠结晶和过量的氢氧化钠沉于瓶底，而得到上部澄清的氢氧化钠饱和溶液。

（3）氢氧化钠饱和溶液在贮存过程中，液面上因吸收二氧化碳而生成少量的碳酸钠膜状物；在取用澄清的氢氧化钠饱和溶液时，宜用刻度吸管插入

溶液的澄清部分吸取（注意避免吸管内的溶液倒流而冲浑），以免因混入碳酸钠而影响浓度。

（4）在配制大量的本滴定液采用新沸过的冷水有困难时，可用新鲜馏出的热蒸馏水取代，亦可避免二氧化碳的混入。

（5）因邻苯二甲酸氢钾在水中溶解缓慢，故基准邻苯二甲酸氢钾在干燥前应尽可能研细，以利于标定时溶解。

（6）标定时，如照药典的规定量称取基准邻苯二甲酸氢钾，则消耗本滴定液约为 30ml，须用 50ml 的滴定液；如拟以常用量的 25ml 滴定管进行标定，则基准物质的称取量应为药典规定量的 80%。

（7）标定过程中所用的水均应为新沸过冷的冷水，以避免二氧化碳的干扰。在滴定接近终点之前，必须使邻苯二甲酸氢钾完全溶解；否则，在滴定至酚酞指示剂显粉红色后，将因邻苯二甲酸氢钾的继续溶解而迅速褪色。

（8）氢氧化钠滴定液的浓度  $C(\text{mol/L})$  按下式计算：

$$C(\text{mol/L}) = \frac{m}{V \times 204.2}$$

式中：  $m$  为基准邻苯二甲酸氢钾的称取量（mg）；

$V$  为本滴定液的消耗量（ml）；

204.2 为与每 1ml 氢氧化钠滴定液（1.000mol/L）相当的以毫克表示的邻苯二甲酸氢钾的质量。

（9）本滴定液易吸收空气中的二氧化碳，因此本滴定液的【贮藏】项下订有明确的特殊要求，应按其规定执行。若贮存于不附有钠石灰管的聚乙烯塑料瓶中，则在贮存后的使用时，应注意其浓度值的改变，必要时重新标定。

## 6.11 重铬酸钾滴定液(0.016 67mol/L)

$K_2Cr_2O_7=294.18$

4.903g→1000ml

【配制】 取基准重铬酸钾,在 120℃干燥至恒重后,称取 4.903g,置 1000ml 量瓶中,加水适量使溶解并稀释至刻度,摇匀,即得。

本滴定液其浓度不再标定,可直接按配制量进行计算。

## 6.12 烃铵盐滴定液 (0.01mol/L)

【配制】取氯化二甲基苄基烃铵 3.8g,加水溶解后,加醋酸-醋酸钠缓冲液 (pH3.7) 10ml,再加水稀释成 1000ml,摇匀。

【标定】取在 150℃干燥 1 小时的分析纯氯化钾约 0.18g,精密称定,置 250ml 量瓶中,加醋酸-醋酸钠缓冲液 (pH3.7) 使溶解并稀释至刻度,摇匀,精密量取 20ml,置 50ml 量瓶中,精密加入四苯硼钠滴定液 (0.02mol/L) 25ml,用水稀释至刻度,摇匀,经干燥滤纸滤过,精密量取续滤液 25ml,置 150ml 锥形瓶中,加溴酚蓝指示液 0.5ml,用本液滴定至蓝色,并将滴定的结果用空白试验校正。每 1ml 烃铵盐滴定液 (0.01mol/L) 相当于 0.7455mg 的氯化钾。

### 【有关注释及注意事项】

(1) 氯化二甲基苄基烃铵 (苯扎氯铵) 为一混合物,分子中的烃基为  $C_8H_{17} \sim C_{18}H_{37}$  的混合烃,其平均分子量约为 354,药典正文中按  $C_{22}H_{40}ClN$  计算其无水物的含量。

(2) 氯化二甲基苄基烃铵易溶于水,配制中如因其为质松的粉末漂浮于水面而不易搅拌溶解时,可用超声处理其溶解 (有时仍微显乳光)。

(3) 标定中取用的“分析纯氯化钾”宜改用“基准氯化钾”。

(4) 标定中的空白试验,应取醋酸-醋酸钠缓冲液 (pH3.7) 20ml 置 50ml 量瓶中,再依法自“精密加入四苯硼钠滴定液 (0.02mol/L) 25ml”起,至“……用本液滴定至蓝色”止。平行试验 3 份,取其平均值作为空白试验值。

(5) 本滴定液的浓度  $C(\text{mol/L})$  按下式计算:

$$C(\text{mol/L}) = \frac{m \times 20.00}{2(V_1 - V_2) \times 74.55 \times 250.0}$$

式中:  $m$  为基准氯化钾的称取量 (mg);

$V_1$  为空白试验中本滴定液的用量 (ml);

$V_2$  为滴定中本滴定液的用量 (ml);

75.55 为与每 1ml 烃铵盐滴定液 (1.000mol/L) 相当以毫克表示的氯化钾的质量;

20.00 和 250.0 分别为精密量取氯化钾溶液时所用移液管和量瓶的容量 (ml);

2 为 50ml 量瓶与精密量取续滤液 25ml 的比值。

(6) 标定中, 3 份平行试验结果的相对平均偏差不得大于 0.2%。

### 6.13 盐酸滴定液 (1mol/L, 0.5 mol/L, 0.2 mol/L 或 0.1mol/L)

HCl=36.46	36.46g→1000mL;	18.23g→1000mL;
	7.292g→1000mL;	3.646g→1000mL

【配制】盐酸滴定液 (1mol/L): 取盐酸约 90ml, 加水适量使成 1000ml, 摇匀。

盐酸滴定液 (0.5 mol/L, 0.2mol/L 或 0.1 mol/L), 照上法配制, 但盐酸的取用量分别为 45ml, 18ml 或 9.0ml。

【标定】盐酸滴定液 (1mol/L): 取在 270~300℃干燥至恒重的基准无水碳酸钠约 1.5g, 精密称定, 加水 50ml 使溶解, 加甲基红—溴甲酚绿混合指示液 10 滴, 用本液滴定至溶液由绿色转变为紫红色时, 煮沸 2 分钟, 冷却至室温, 继续滴定至由绿色变为暗紫色, 每 1ml 盐酸滴定液 (1mol/L) 相当

于 53.00mg 的无水碳酸钠。根据本液的消耗量与无水碳酸钠的取用量，算出本液的浓度，即得。

盐酸滴定液（0.5 mol/L）：照上法标定，但基准无水碳酸钠的取用量改为约 0.8g。每 1ml 盐酸滴定液（0.5 mol/L）相当于 26.50mg 的无水碳酸钠。

盐酸滴定液（0.2 mol/L）：照上法标定，但基准无水碳酸钠的取用量改为约 0.3g。每 1ml 盐酸滴定液（0.2 mol/L）相当于 10.60mg 的无水碳酸钠。

盐酸滴定液（0.1 mol/L）：：照上法标定，但基准无水碳酸钠的取用量改为约 0.15g。每 1ml 盐酸滴定液（0.1 mol/L）相当于 5.30mg 的无水碳酸钠。

如需用盐酸滴定液（0.05 mol/L，0.02 mol/L 或 0.01 mol/L）时，可取盐酸滴定液（1mol/L 或 0.1mol/L）加水稀释制成，必要时标定浓度。

#### 【有关注释及注意事项】

（1）配制中，盐酸的取用量如按上述规定量取，则配制成的滴定液的 F 值常为 1.05~1.10；因此，在加水稀释并摇匀后，宜先于已知浓度的氢氧化钠滴定液作为比较试验，求得其粗略浓度，再加水适量稀释，以调节其浓度使其 F 值为 0.95~1.05，而后再进行标定。

（2）基准无水碳酸钠应在 270~300℃干燥至恒重，以除去水分和碳酸氢钠。具体操作为：取基准无水碳酸钠适量，在玛瑙乳钵中研细后，置具盖磁坩埚内，在 270~300℃干燥至恒重；移置称量瓶中，密盖，贮于干燥器中备用。

（3）干燥至恒重的无水碳酸钠有引湿性，因此在标定中精密称取基准无水碳酸钠时，宜采用“减量法”称取，并应迅速将称量瓶加盖密闭。

(4) 甲基红-溴酚绿混合指示剂的变色阈为 pH5.1，碳酸对其有干扰，因此在滴定至近终点时，必须煮沸 2min 以除去被滴定液中的二氧化碳，待冷却至室温后，再继续滴定至溶液由绿色变为暗紫色。

(5) 盐酸滴定液的浓度 C(mol/L) 按下式计算：

$$C(\text{mol/L}) = \frac{m}{V \times 53.00}$$

式中：m 为基准无水碳酸钠的称取量 (mg)；

V 为本滴定液的消耗量 (ml)；

53.00 为与每 1ml 的盐酸滴定液 (1.000mol/L) 相当的以毫克表示的无水碳酸钠的质量。

#### 6.14 高氯酸滴定液 (0.1 mol/L)

$\text{HClO}_4 = 100.46$                       10.05g → 1000ml

【配制】取无水冰醋酸（按含水量计算，每 1g 水加醋酐 5.22ml）750ml，加入高氯酸（70%~72%）8.5ml，摇匀，在室温下缓缓滴加醋酐 23ml，边加边摇，加完后再振摇均匀，放冷，加无水冰醋酸适量使成 1000ml，摇匀，放置 24 小时。若所测供试品易乙酰化，则须用水份测定法测定本液的含水量，再用水和醋酐调节至本液的含水量为 0.01~0.2%。

【标定】取在 105℃干燥至恒重的基准邻苯二甲酸氢钾约 0.16g，精密称定，加无水冰醋酸 20ml 使溶解，加结晶紫指示液 1 滴，用本液缓缓滴定至蓝色，并将滴定的结果用空白试验校正。每 1ml 的高氯酸滴定液 (0.1mol/L) 相当于 20.42mg 的邻苯二甲酸氢钾。根据本液的消耗量与邻苯二甲酸氢钾的取用量，算出本液的浓度，即得。

如需用高氯酸滴定液 (0.05mol/L 或 0.02mol/L) 时，可取高氯酸滴定液 (0.1mol/L) 用无水冰醋酸稀释制成，并标定浓度。

本液也可用二氧六环配制。取高氯酸(70%~72%)8.5ml,加异丙醇 100ml 溶解后,再加二氧六环稀释至 1000ml。标定时,取在 105℃干燥至恒重的基准邻苯二甲酸氢钾约 0.16g,精密称定,加丙二醇 25ml 与异丙醇 5ml,加热使溶解,放冷,加二氧六环 30ml 与甲基橙-二甲苯蓝 FF 混合指示液数滴,用本液滴定至由绿色变为蓝灰色,并将滴定的结果用空白试验校正,即得。

【贮藏】置棕色玻璃瓶中,密闭保存。

【有关注释及注意事项】

(1) 本滴定液为用于在非水溶剂中测定碱性基团有机化合物的滴定液,常用无水冰醋酸为溶剂;如改用二氧六环为溶剂时,应予注明。

(2) 以无水冰醋酸为溶剂配制的高氯酸滴定液(0.1mol/L),如含有少量水分,常影响滴定终点时的突跃,因此规定其含水量不得超过 0.2%。市售的冰醋酸常含有少量的水,为了制备无水冰醋酸或除去因加入高氯酸

(70%~72%)而带入的水分时,均采用加入计算量的醋酐;每 1g 的水需加醋酐 5.22ml,由高氯酸(70%~72%)8.5ml 所引入的水约为 4.3g,需加醋酐 22.5ml。但应注意本滴定液中也不应有过量的醋酐存在,以免在测定易乙酰化的供试品(如芳香第一胺或第二胺)时,在滴定过程中发生乙酰化反应而导致测定结果偏低;所以本滴定液中的含量宜为 0.01%~0.20%。

(3) 高氯酸(70%~72%)不应与醋酐直接混合,以免发生剧烈反应,致使溶液显黄色;因此在配制本滴定液时,应先用无水冰醋酸将高氯酸稀释后,再缓缓加醋酐,滴速不宜过快,并边加边摇,使之混合均匀。

(4) 本滴定液应贮存于具塞棕色玻璃瓶中,或用黑布包裹,避光密闭保存(30℃以下);如溶液显黄色,即表示部分高氯酸分解,不可再使用。

(5) 本滴定液因系以无水冰醋酸为溶剂,其膨胀系数为 0.0011。室内温度的变动将影响滴定液的浓度,因此在标定与滴定供试品的过程中,均应保持室内温度的恒定,记录室温,必要时应根据非水溶液滴定法的校正公式

予以校正。为避免受室温差异的影响，宜将标定滴定液与滴定供试品的工作同时进行。

(6) 根据药典的规定，本滴定液在标定工作或滴定供试品时，其消耗量约为 8ml，因此宜选用 10ml 的滴定管，其读数应准确至 0.01ml。

(7) 操作过程中，应防止工作环境中的水分或氨的干扰。

(8) 本滴定液的浓度 C(mol/L) 按下式计算：

$$C(\text{mol/L}) = \frac{m}{(V_1 - V_2) \times 204.2}$$

式中：m 为基准邻苯二甲酸氢钾的称取量 (mg)；

$V_1$  为标定中本滴定液的用量 (ml)；

$V_2$  为空白试验中本滴定液的用量 (ml)；

204.2 为与每 1ml 的高氯酸滴定液 (1.000mol/L) 相当以毫克表示的邻苯二甲酸氢钾的质量。

### 6.15 高氯酸钡滴定液 (0.05mol/L)



【配制】取氢氧化钡 15.8g，加水 75ml 和高氯酸 7.5ml，用高氯酸调节 pH 值至 3.0，必要时过滤。加乙醇 150ml，加水稀释至 250ml，用醋酸-醋酸钠缓冲液 (取无水醋酸钠 10g，加水 300ml 使溶解，用冰醋酸调节 pH 值至 3.7，用水稀释至 1000ml) 稀释至 1000ml。

【标定】精密量取硫酸滴定液 (0.05mol/L) 5ml，加水 5ml 与上述醋酸-醋酸钠缓冲液 50ml、乙醇 60ml，以 0.1% 茜素红溶液 0.5ml 为指示液，用本液滴定至橙红色。根据本液的消耗量，算出本液的浓度，即得。

【有关注释及注意事项】



(1) 本滴定液可用于容量分析法测定硫酸盐，多用于含硫有机化合物经氧瓶燃烧法进行有机破坏后的测定。

(2) 配制中，可先将高氯酸 7.5ml 与水 75ml 混合，而后加入氢氧化钡（八水化合物）15.8g 使溶解，再用高氯酸调节 pH 至 3.0；如不能澄清溶解，可滤过。而后加乙醇 150ml，并加水稀释至 250ml，再加醋酸-醋酸钠缓冲液（pH3.7）稀释至 1000ml。

(3) 本液应在临用前标定，1mol 的硫酸与 1mol 的高氯酸钡相当。标定中，溶液的 pH 值要较严控制，因滴定终点为橙红色，而 0.1% 茜素红溶液即茜素磺酸钠指示液，其对酸、碱的变色范围为 pH3.7~5.2（黄→紫）；如溶液的 pH 值大于 4.0。则将影响滴定点的观察；滴定至近终点时，滴定液要逐滴加入，并充分摇匀，以防终点滴过。

#### 6.16 高锰酸钾滴定液（0.02mol/L）

$\text{KMnO}_4=158.03$       3.161g→1000ml

【配制】取高锰酸钾 3.2g，加水 1000ml，煮沸 15 分钟，密塞，静置 2 日以上，用垂熔玻璃滤器滤过，摇匀。

【标定】取在 105℃干燥至恒重的基准草酸钠约 0.2g，精密称定，加新沸过的冷水 250ml 与硫酸 10ml，搅拌使溶解，自滴定管中迅速加入本液约 25ml（边加边振摇，以避免产生沉淀），待褪色后，加热至 65℃，继续滴定至溶液显微红色并保持 30 秒种不褪；当滴定终了时，溶液温度应不低于 55℃，每 1ml 的高锰酸钾滴定液（0.02mol/L）相当于 6.70mg 的草酸钠。根据本液的消耗量与草酸钠的取用量，算出本液的浓度，即得。

如需用高锰酸钾滴定液（0.002mol/L）时，可取高锰酸钾滴定液（0.02mol/L）加水稀释，煮沸，放冷，必要时滤过，再标定其浓度。

【贮藏】置玻璃塞的棕色玻瓶中，密闭保存。

【有关注释及注意事项】

(1) 配制中需将溶液煮沸 15min，以促使溶剂中可能混存的还原性杂质反应完全，以免贮存过程中浓度的改变；放置 2 日后经垂熔玻璃滤器（不能用滤纸等有机滤材）滤过的目的是为了滤除其还原产物二氧化锰。

(2) 本滴定液应贮存于具玻璃塞的棕色玻璃瓶中，避光保存，并避免与橡皮塞或橡皮管等接触。

(3) 标定中强调要用“新沸过的冷水”来溶解基准草酸钠是为了除去水中溶入的氧，以免其氧化了基准草酸钠而使标定结果偏高；溶液的酸度宜用硫酸（不能用硝酸或盐酸）调节，并控制硫酸的浓度约为 0.5 mol/L（如酸度太低，则反应速度较慢，并有可能生成二氧化锰沉淀；酸度过高，会导致高锰酸钾分解）。开始滴定时，因高锰酸钾和草酸的反应速度较慢，故采用一次迅速加入滴定液 25ml（约为理论量的 90%），但应边加边振摇，以避免副反应，并保证反应完全；待褪色（生成的  $\text{Mn}^{2+}$  有催化作用，能使溶液较快褪色）后，加热至 65℃（促使反应加速，但温度不能过高，以免引起部分草酸分解），立即继续滴定至溶液显微红色，并保持 30s 不褪色（不另加指示剂），作为滴定终点；被滴定溶液的温度应保持在不低于 55℃，必要时应再加温。

(4) 高锰酸钾滴定液的浓度  $C$  (mol/L) 按下式计算：

$$C \text{ (mol/L)} = \frac{m}{V \times 335.0}$$

式中： $m$  为基准草酸钠的称取量 (g)；

$V$  为本滴定液的消耗量 (ml)；

335.0 为与每 1ml 的高锰酸钾滴定液 (1.000mol/L) 相当的以毫克表示的草酸钠的质量。如以高锰酸钾滴定液 (0.02mol/L) 的  $F$  值取代上式中的“ $C$  (mol/L)”，则“335.0”应该用“6.700”。

### 6.17 硝酸汞滴定液（0.02mol/L 或 0.05mol/L）

$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = 342.62$                        $6.85\text{g} \rightarrow 1000\text{ml};$                $17.13\text{g} \rightarrow 1000\text{ml}$

【配制】硝酸汞滴定液（0.02mol/L） 取硝酸汞 6.85g，加 1 mol/L 硝酸溶液 20ml 使溶解，用水稀释至 1000 ml，摇匀。

硝酸汞滴定液（0.05mol/L） 取硝酸汞 17.2g，加水 400ml 与硝酸 5ml 溶解后，滤过，再加水适量使成 1000 ml，摇匀。

【标定】硝酸汞滴定液（0.02mol/L） 取在 110℃干燥至恒重的基准氯化钠约 15mg，精密称定，加水 50ml 使溶解，照电位滴定法，以铂电极作为指示电极，汞-硫酸亚汞电极作为参比电极，在不断搅拌下用本液滴定。每 1ml 硝酸汞滴定液（0.02mol/L）相当于 2.338mg 的氯化钠。根据本液的消耗量与氯化钠的取用量，算出本液的浓度，即得。

硝酸汞滴定液（0.05mol/L） 取在 110℃干燥至恒重的基准氯化钠约 0.15g，精密称定，加水 100ml 使溶解，加二苯偕肼指示液 1ml，在剧烈振摇下用本液滴定至显淡玫瑰紫色。每 1ml 硝酸汞滴定液（0.05mol/L）相当于 5.844mg 的氯化钠。根据本液的消耗量与氯化钠的取用量，算出本液的浓度，即得。

#### 【有关注释及注意事项】

（1）配制中，为防止硝酸汞的水解，在每 1000ml 的 0.02mol/L 滴定液中应加入 1mol/L 硝酸溶液 20ml，或在 0.05mol/L 的滴定液中加入硝酸 5ml。

（2）本滴定液应置于具玻璃塞的棕色玻璃瓶中。

（3）标定中以氯化钠为基准。在标定 0.02mol/L 的滴定液时，用电位法指示终点；在标定 0.05mol/L 滴定液时，滴定液中的二价汞离子首先与基准中的氯化物形成难离解的氯化汞（ $\text{Hg}^{2+} + 2\text{NaCl} \rightarrow \text{HgCl}_2 + 2\text{Na}^+$ ），而后微过

量的二价汞再与指示剂二苯偕肼生成配位化合物而使溶液呈现淡玫瑰紫色，作为滴定终点。

(4) 硝酸汞滴定液的浓度  $C$  (mol/L) 按下式计算：

$$C \text{ (mol/L)} = \frac{m}{V \times 2 \times 58.44}$$

式中：  $m$  为基准氯化钠的称取量 (mg)；

$V$  为本滴定液的消耗量 (ml)；

$2 \times 58.44$  为与每 1ml 的硝酸汞滴定液 (1.000mol/L) 相当的以毫克表示的氯化钠的质量。

#### 6.18 硝酸银滴定液(0.1mol/L)

$\text{AgNO}_3=169.87$       16.99g→1000ml

【配制】取硝酸银 17.5g，加水适量使溶解成 1000ml，摇匀。

【标定】取在 110℃干燥至恒重的基准氯化钠约 0.2g，精密称定，加水 50ml 使溶解，再加糊精溶液 (1→50) 5ml、碳酸钙 0.1g 与荧光黄指示液 8 滴，用本液滴定至浑浊液由黄绿色变为微红色。每 1ml 的硝酸银滴定液

(0.1mol/L) 相当于 5.844mg 的氯化钠。根据本液的消耗量与氯化钠的取用量，算出本液的浓度即得。

如需用硝酸银滴定液 (0.01mol/L) 时，可取硝酸银滴定液 (0.1mol/L) 在临用前加水稀释制成。

【贮藏】置玻璃塞的棕色玻瓶中，密闭保存。

#### 【有关注释及注意事项】

(1) 标定中采用以荧光黄为指示剂的吸附指示剂法，要求生成的氯化银呈胶体状态，以利于在到达滴定终点时对指示剂阴离子的吸附而产生颜色的

突变，因此在基准氯化钠加水溶解后再加入糊精溶液（1→50）5ml，以形成保护胶体。

（2）标定需要在中性或弱碱性（pH7~10）中进行，以利于荧光黄阴离子的形成，故需在溶液中加入碳酸钙 0.1g，以维持溶液的微碱性。

（3）氯化银的胶体沉淀遇光极易分解析出黑色的金属银，因此在滴定过程中应避免强光直接照射。

（4）硝酸银滴定液的浓度  $C$ （mol/L）按下式计算：

$$C \text{ (mol/L)} = \frac{m}{V \times 58.44}$$

式中：m 为基准氯化钠的称取量（mg）；

V 为本滴定液的消耗量（ml）；

58.44 为与每 1ml 的硝酸银滴定液（1.000mol/L）相当的以毫克表示的氯化钠的质量。

（5）本滴定液应避光保存，宜置于具玻璃塞的棕色玻璃瓶中，或用黑布包裹的玻璃。

### 6.19 硫代硫酸钠滴定液（0.1mol/L 或 0.05mol/L）

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 248.19$       24.82g→1000ml;      12.41g→1000ml

【配制】硫代硫酸钠滴定液（0.1mol/L） 取硫代硫酸钠 26g 与无水碳酸钠 0.20g，加新沸过的冷水适量使溶解并稀释至 1000ml，摇匀，放置一个月后滤过。

硫代硫酸钠滴定液（0.05mol/L） 取硫代硫酸钠 13g 与无水碳酸钠 0.10g，加新沸过的冷水适量使溶解并稀释至 1000ml，摇匀，放置一个月后滤过。或取硫代硫酸钠滴定液（0.1mol/L）加新沸过的冷水稀释制成。

**【标定】** 硫代硫酸钠滴定液（0.1mol/L） 取在 120℃干燥至恒重的基准重铬酸钾 0.15g,精密称定,置碘瓶中,加水 50mL 使溶解，加碘化钾 2.0g，轻轻振摇使溶解，加稀硫酸 40ml，摇匀，密塞；在暗处放置 10 分钟后，加水 250mL 稀释，用本液滴定至近终点时，加淀粉指示液 3mL，继续滴定至蓝色消失而显亮绿色，并将滴定的结果用空白试验校正。每 1mL 的硫代硫酸钠滴定液（0.1mol/L）相当于 4.903mg 的重铬酸钾。根据本液的消耗量与重铬酸钾的取用量，算出本液的浓度，即得。

硫代硫酸钠滴定液（0.05mol/L） 照上法标定，但基准重铬酸钾的取用量改为约 75mg。每 1ml 硫代硫酸钠滴定液（0.05mol/L）相当于 2.452mg 的重铬酸钾。

室温在 25℃以上时，应将反应液及稀释用水降温至约 20℃。

如需用硫代硫酸钠滴定液（0.01mol/L 或 0.005mol/L）时，可取硫代硫酸钠滴定液（0.1mol/L 或 0.05mol/L），在临用前加新沸过的冷水稀释制成，必要时标定浓度。

**【有关注释及注意事项】**

（1）配制本滴定液所用的水，必须经过煮沸后放冷，以除去水中溶解的二氧化碳和氧，并杀灭微生物；在配制中还应加入 0.02%的无水碳酸钠作为稳定剂，使溶液的 pH 值保持在 9~10，以防止硫代硫酸钠的分解。

（2）配制后应在避光处贮放一个月以上，待浓度稳定，再经滤过，而后标定。

（3）标定时，如照上述规定量称取基准重铬酸钾，则消耗本滴定液约为 30ml，须用 50ml 的滴定管，如拟议常用的 25ml 滴定管进行标定，则基准重铬酸钾的称取量为 0.11~0.12g。

（4）碘化钾的强酸性溶液，在静置过程中遇光也会释出微量的碘，因此在标定中的放置过程应置于暗处，并用空白试验予以校正。

(5) 硫代硫酸钠滴定液的浓度  $C(\text{mol/L})$  按下式计算：

$$C(\text{mol/L}) = \frac{m}{(V_1 - V_2) \times 49.03}$$

式中：m 为基准重铬酸钾的称取量 (mg)；

$V_1$  为标定中本滴定液的用量 (ml)；

$V_2$  为空白试验中本滴定液的用量 (ml)；

49.03 为与每 1ml 的硫代硫酸钠滴定液 (1.000mol/L) 相当的以毫克表示的重铬酸钾的质量。

(6) 本滴定液在贮存中如出现浑浊，即不得再供使用。

## 6.20 硫氰酸铵滴定液(0.1mol/L)

$\text{NH}_4\text{SCN}=76.12$

7.612g→1000ml

【配制】 取硫氰酸铵 8.0g，加水使溶解成 1000ml，摇匀。

【标定】 精密量取硝酸银滴定液(0.1mol/L)25ml，加水 50ml、 硝酸 2ml 与硫酸铁铵指示液 2ml,用本液滴定至溶液微显淡棕红色；经剧烈振摇后仍不褪色，即为终点。根据本液的消耗量算出本液的浓度，即得。

硫氰酸钠滴定液(0.1mol/L)或硫氰酸钾滴定液(0.1mol/L)均可做为本液的代用品。

### 【有关注释及注意事项】

(1) 标定系以硫酸铁铵为指示剂，在硝酸酸性的溶液中进行；加入硝酸的目的是为防止三价铁的水解，但所用的硝酸应不含有亚硝酸，因亚硝酸能与  $\text{SCN}^-$  生成红色，干扰终点观察。

(2) 滴定过程中要剧烈振摇，以减少  $\text{AgSCN}$  沉淀对  $\text{Ag}^+$  的吸附，避免过早显示终点。到达滴定终点时，由于微过量的滴定液与指示剂中的三价铁离子生成红色络离子而指示终点的到达。

(3) 硫氰酸铵滴定液的浓度  $C(\text{mol/L})$ 按下式计算:

$$C(\text{mol/L}) = \frac{C_1 \times 25.00}{V}$$

式中  $C_1$  为硝酸银滴定液 ( $0.1\text{mol/L}$ ) 的标定浓度 ( $\text{mol/L}$ );

25.00 为精密量取硝酸银滴定液 ( $0.1\text{mol/L}$ ) 的容量 ( $\text{ml}$ );

$V$  为本滴定液的消耗量 ( $\text{ml}$ )。

### 6.21 硫酸滴定液 ( $0.5\text{mol/L}$ 、 $0.25\text{mol/L}$ 、 $0.1\text{mol/L}$ 或 $0.05\text{mol/L}$ )

$\text{H}_2\text{SO}_4=98.02$                        $49.04\text{g} \rightarrow 1000\text{mL}$ ;                       $24.52\text{g} \rightarrow 1000\text{mL}$ ;  
    $9.81\text{g} \rightarrow 1000\text{mL}$  ;                       $4.904\text{g} \rightarrow 1000\text{mL}$

【配制】 硫酸滴定液 ( $0.5\text{mol/L}$ ): 取硫酸  $30\text{ml}$ , 缓缓注入适量水中, 冷却至室温, 加水稀释至  $1000\text{ml}$ , 摇匀。

硫酸滴定液 ( $0.25\text{mol/L}$ 、 $0.1\text{mol/L}$  或  $0.05\text{mol/L}$ ): 照上法配制, 但硫酸的取用量分别为  $15\text{ml}$ 、 $6.0\text{ml}$  或  $3.0\text{ml}$ 。

【标定】 照盐酸滴定液 ( $1\text{mol/L}$ 、 $0.5\text{mol/L}$ 、 $0.2\text{mol/L}$  或  $0.1\text{mol/L}$ ) 项下的方法标定即得。

如需用硫酸滴定液 ( $0.01\text{mol/L}$ ) 时, 可取硫酸滴定液 ( $0.5\text{mol/L}$ 、 $0.1\text{mol/L}$  或  $0.05\text{mol/L}$ ) 加水稀释制成, 必要时标定浓度。

#### 【有关注释及注意事项】

(1) 配制时应取规定量的硫酸缓缓注入适量水中 (不得往硫酸中加水), 并同时搅拌, 待冷却至室温, 再加水稀释制成。

(2) 标定中的注释及注意事项见 6.13 项下的【有关注释及注意事项】

(3) 硫酸滴定液的浓度  $C(\text{mol/L})$  按下式计算:

$$C(\text{mol/L}) = \frac{m}{V}$$



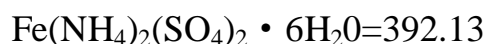
$$V \times 106.0$$

式中：m 为基准无水碳酸钠的称取量（mg）；

V 为本滴定液的消耗量（ml）；

106.0 为与每 1ml 的硫酸滴定液（1.000mol/L）相当的以毫克表示的无水碳酸钠的质量。

## 6.22 硫酸亚铁铵滴定液（0.1mol/L）



$$39.21\text{g} \rightarrow 1000\text{ml}$$

【配制】 取硫酸亚铁铵 40g，溶于预先冷却的 40ml 硫酸和 200ml 水的混合液中，加水适量使成 1000ml，摇匀。

本液临用前标定浓度。

【标定】 精密量取本液 25ml，加邻二氮菲指示剂 2 滴，用硫酸铈滴定液（0.1mol/L）滴定至溶液由浅红色转变为淡绿色。根据硫酸铈滴定液（0.1mol/L）的消耗量，算出本液的浓度，即得。

### 【有关注释及注意事项】

（1）硫酸亚铁铵的六水化合物为淡蓝绿色结晶或结晶性粉末，在空气中缓慢氧化并风化。

（2）硫酸亚铁铵的水溶液较不稳定，但其酸性溶液（含 0.25~0.5 mol/L 的硫酸）较为稳定，本药典采用在每 1000ml 的滴定液中加入预先冷却的硫酸-水（40:200）混合溶液 200ml。

（3）本滴定液应在临用前标定其浓度。标定中采用邻二氮菲指示液，以硫酸铈滴定液（0.1mol/L）直接标定，1 mol/L 硫酸亚铁铵与 1mol/L 硫酸铈相当；由于指示液中含有一定量的硫酸亚铁，也消耗微量硫酸铈滴定液，故不宜多加。

## 6.23 硫酸铈滴定液（0.1mol/L）



$$40.43\text{g} \rightarrow 1000\text{ml}$$

【配制】 取硫酸铈 42g（或硫酸铈铵 70g）加含有硫酸 28ml 的水 500ml，加热溶解后，放冷，加水适量使成 1000ml，摇匀。

【标定】 取在 105℃干燥至恒重的基准三氧化二砷 0.15g，精密称定，加氢氧化钠滴定液（1mol/L）10ml，微热使溶解，加水 50ml、盐酸 25ml、一氯化碘试液 5ml 及邻二氮菲指示液 2 滴，用本液滴定至终点时，加热至 50℃，继续滴定至溶液由浅红色转变为淡绿色。每 1ml 硫酸铈滴定液（0.1mol/L）相当于 4.946mg 的三氧化二砷。根据本液的消耗量与三氧化二砷的取用量，算出本液的浓度，即得。

如需用硫酸铈滴定液（0.01mol/L）时，可精密量取硫酸铈滴定液（0.1mol/L），用每 100ml 中含硫酸 2.8ml 的水定量稀释制成。

【有关注释及注意事项】

（1）配制中应先取硫酸 28ml 缓缓注入 500ml 的水中，并同时搅拌，再加入硫酸铈 42g 使溶解，加入硫酸的目的是防止硫酸铈的水解。

（2）硫酸铈的溶解性能较差，可用硫酸铈铵取代。

（3）硫酸铈在酸性溶液中为强氧化剂，故用基准三氧化二砷进行标定；但四价铈与三价砷的作用很慢，需加入一氯化碘试液作为催化剂；邻二氮菲指示液中含有一定量的硫酸亚铁，也消耗微量滴定液，故不宜多加，并需临用前新制；滴定至近终点时，加热至 50℃，可加速反应进行。

（4）三氧化二砷为剧毒药，取用时应按规定制度办理。

（5）硫酸铈滴定液的浓度 C(mol/L) 按下式计算：

$$C(\text{mol/L}) = \frac{m}{V \times 49.46}$$

式中：m 为基准三氧化二砷的称取量（mg）；

V 为本滴定液的消耗量（ml）；

49.46 为与每 1ml 的硫酸铈滴定液（1.000mol/L）相当的以毫克表示的三氧化二砷的质量。

（6）本滴定液较稳定。

## 6.24 锌滴定液（0.05mol/L）

Zn=65.39

3.270g→1000ml

【配制】 取硫酸锌 15g（相当于锌约 3.3g），加稀盐酸 10ml 与水适量，使溶解成 1000ml，摇匀。

【标定】 精密量取本液 25ml，加 0.025% 甲基红的乙醇溶液 1 滴，滴加氨试液至溶液显微黄色，加水 25ml、氨-氯化铵缓冲液（pH10.0）10ml 与铬黑 T 指示剂少量，用乙二胺四醋酸二钠滴定液（0.05mol/L）滴定至溶液由紫色变为纯蓝色，并将滴定的结果用空白试验校正。根据乙二胺四醋酸二钠液（0.05mol/L）的消耗量，算出本液的浓度，即得。

### 【有关注释及注意事项】

（1）配制中取硫酸锌 15g，系按其七水化合物计算，避免误取无水硫酸锌或其一水化合物；加稀盐酸 10ml，是为了防止锌盐的水解。

（2）标定中的注释及注意事项见本操作规范 6.1 “乙二胺四醋酸二钠滴定液（0.05mol/L）” 项下。

（3）锌滴定液的浓度 C(mol/L)按下式计算：

$$C(\text{mol/L}) = \frac{C_1(V_1 - V_2)}{25.00}$$

式中：C<sub>1</sub> 为乙二胺四醋酸二钠滴定液（0.05mol/L）的标定浓度（mol/L）；

V<sub>1</sub> 为滴定中乙二胺四醋酸二钠滴定液（0.05mol/L）的用量（ml）；

V<sub>2</sub> 为空白试验中乙二胺四醋酸二钠滴定液（0.05mol/L）的用量（ml）；

25.00 为精密量取本滴定液的容量（ml）。

## 6.25 碘滴定液（0.05mol/L）

$I_2=253.81$       12.69g→1000ml

【配制】 取碘 13.0g，加碘化钾 36g 与水 50ml 溶解后，加盐酸 3 滴与水适量使成 1000ml，摇匀，用垂熔玻璃滤器滤过。

【标定】 精密量取本液 25ml，置碘量瓶中，加水 100ml 与盐酸溶液（9→100）1ml，轻摇混匀，用硫代硫酸钠滴定液（0.1mol/L）滴定至近终点时，加淀粉指示液 2ml，继续滴定至蓝色消失。根据硫代硫酸钠滴定液（0.1mol/L）的消耗量，算出本液的浓度，即得。

如需用碘滴定液（0.025mol/L）时，可取碘滴定液（0.05mol/L）加水稀释制成。

【贮藏】 置玻璃塞的棕色玻璃瓶中，密闭，在凉处保存。

### 【有关注释及注意事项】

（1）碘在水中几乎不溶，且有挥发性；但在碘化钾的水溶液中能形成三碘络离子而溶解，并可降低碘的挥发性。因此在配制中，为促进碘的溶解，宜先将碘化钾 36g 置具塞锥形瓶中，加水 50ml 溶解制成高浓度的碘化钾溶液后，再加入研细的碘 13.0g，振摇使碘完全溶解；而后再加每 1000ml 中含盐酸 3 滴的水稀释使成 1000ml，摇匀，经 3 号垂熔玻璃漏斗滤过，即得。

（2）在上述配制过程中，于每 1000ml 的碘滴定液（0.05mol/L）中加入盐酸 3 滴的目的，在于使滴定液保持微酸性，避免微量碘酸盐的存在；并在硫代硫酸钠滴定液反应的过程中用于中和硫代硫酸钠滴定液（0.1mol/L）中加有的稳定剂碳酸钠。

（3）本滴定液具有挥发性和腐蚀性，应贮存于具有玻塞的棕色（或用黑布包裹）玻璃中，避免与软木塞或橡皮塞等有机物接触；并应在配制后放置一周后再行标定，使其浓度保持稳定。

(4) 标定时，如照药典的规定量称取基准三氧化二砷，则消耗本滴定液约为 30ml，须用 50ml 的滴定管；如拟以常用 25ml 滴定管进行标定，则基准三氧化二砷的称取量应为 0.11~0.12g。三氧化二砷为剧毒药，取用时应按相关规定制度办理。

(5) 三氧化二砷不溶于水，因此需加氢氧化钠滴定液（1mol/L）或 4% 氢氧化钠溶液 10ml，并加微热促使形成亚砷酸钠（ $\text{Na}_3\text{AsO}_3$ ）而溶解完全；但碘量法不能在强碱性溶液中进行，因此在溶解完全后，又需滴加适量的硫酸滴定液（0.5mol/L）使甲基橙指示液由黄色恰转变为粉红色，以中和过量的氢氧化钠，并立即加入碳酸氢钠 2g，使溶液的 pH 值维持在 8 左右。

(6) 配制淀粉指示液时的加热时间不宜过长，并应快速冷却，以免降低其灵敏度；制成的淀粉指示液应在日内使用。所配制的淀粉指示液遇碘应显纯蓝色；如显红色，即不宜使用。

(7) 碘滴定液的浓度 C(mol/L) 按下式计算：

$$C(\text{mol/L}) = \frac{m}{V \times 98.92}$$

式中：m 为基准三氧化二砷的称取量（mg）；

V 为本滴定液的消耗量（ml）；

98.92 为与每 1ml 的碘滴定液（1.000mol/L）相当的以毫克表示的三氧化二砷的质量。

(8) 本滴定液浓度 C(mol/L) 中的基本单元为 “ $\text{I}_2=253.80$ ”，与 2000 版的药典采用的基本单元为 “ $\text{I}=126.90$ ” 不同；因此本滴定液的“配制”方法虽与 2000 版的药典完全相同，但其浓度的标示不同（相差一倍），在“标定”项下的计算公式中与每 1ml 碘滴定液(1.000mol/L)相当的以毫克表示的三氧化二砷的质量也不同，请注意。

## 6.26 碘酸钾滴定液（0.05mol/L 或 0.016 67mol/L）

$\text{KIO}_3=214.00$                       10.700→1000ml;        3.5667→1000ml

【配制】 碘酸钾滴定液(0.05mol/L): 取基准碘酸钾, 在 105℃干燥至恒重后, 精密称取 10.700g, 置 1000ml 量瓶中, 加水适量使溶解并稀释至刻度, 摇匀, 即得。

碘酸钾滴定液(0.016 67mol/L): 取基准碘酸钾, 在 105℃干燥至恒重后, 精密称取 3.5667g, 置 1000ml 量瓶中, 加水适量使溶解并稀释至刻度, 摇匀, 即得。

## 6.27 溴滴定液（0.05mol/L）

$\text{Br}_2=159.81$                                       7.990g→1000ml

【配制】取溴酸钾 3.0g 与溴化钾 15g, 加水适量使溶解成 1000ml, 摇匀。

【标定】精密量取本液 25ml, 置碘瓶中, 加水 100ml 与碘化钾 2.0g, 振摇使溶解, 加盐酸 5ml, 密塞, 振摇, 在暗处放置 5 分钟, 用硫代硫酸钠滴定液（0.1mol/L）滴定至近终点时, 加淀粉指示液 2ml, 继续滴定至蓝色消失。根据硫代硫酸钠滴定液（0.1mol/L）的消耗量, 算出本液的浓度, 即得。

室温在 25℃以上时, 应将反应液降温至约 20℃。本液每次临用前均应标定浓度。

如需用溴滴定液（0.005mol/L）时, 可取溴滴定液（0.05mol/L）加水稀释制成, 并标定浓度。

【贮藏】置玻璃塞的棕色玻璃瓶中, 密闭, 在凉处保存。

### 【有关注释及注意事项】

本滴定液的浓度应在临用前标定, 室温在 25℃以上时, 应将反应液及稀释用水降温至约 20℃。但因在实际应用中多用于间接滴定法, 即在供试液中精密加入一定量（过量）的本滴定液, 酸化, 待其反应并生成碘, 而后用硫代硫酸钠滴定液（0.1mol/L）滴定, 并将滴定的结果用空白试验校正;

因此在计算中不必使用本滴定液的浓度，而只要标定硫代硫酸钠滴定液（0.1mol/L）的浓度即可。

## 6.28 溴酸钾滴定液(0.016 67mol/L)

$\text{KBrO}_3=167.00$                       2.784g→1000ml

【配制】 取溴酸钾 2.8g，加水适量使溶解成 1000ml，摇匀。

【标定】 精密量取本液 25ml，置碘瓶中，加碘化钾 2.0g 与稀硫酸 5ml，密塞，摇匀，在暗处放置 5 分钟后，加水 100ml 稀释，用硫代硫酸钠滴定液 (0.1mol/L) 滴定至近终点时，加淀粉指示液 2ml，继续滴定至蓝色消失。根据硫代硫酸钠滴定液(0.1mol/L)的消耗量，算出本液的浓度，即得。

室温在 25℃ 以上时，应将反应液及稀释用水降温至约 20℃。

### 【有关注释及注意事项】

(1) 标定中所用的碘化钾，应不含有碘酸盐杂质（取本品 0.50g，加新煮沸的冷水 10ml 溶解后，加稀硫酸 2 滴与淀粉指示液 0.2ml，避光放置，2 分钟内不得显蓝色）。必要时，可将滴定的结果用空白试验校正，以消除微量碘酸盐对标定结果的影响。

(2) 在标定过程中有溴及碘生成，均极易挥发，应注意防止其逸失。室温在 25℃ 以上时，应将反应液及稀释用水降温至约 20℃。

(3) 本滴定液应贮于棕色（或用黑布包裹）玻瓶中。

(4) 本滴定液的浓度 C(mol/L)按下式计算：

$$C(\text{mol/L}) = \frac{C_1 V_1}{25.00 \times 6}$$

式中：C<sub>1</sub> 为硫代硫酸钠滴定液（0.1mol/L）的标定浓度（mol/L）；

V 为硫代硫酸钠滴定液（0.1mol/L）的用量（ml）；

25.00 为精密量取本滴定液的容量（ml）。

6 为 1mol 的溴酸钾与 6mol 的硫代硫酸钠相当。

## 6.29 醋酸钠滴定液（0.1mol/L）

$\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2=82.04$

8.204g→1000ml

【配制】取无水碳酸钠 5.3g，加无水冰醋酸（按含水量计算，每 1g 水加醋酐 5.22ml）100ml，加无水冰醋酸至 1000ml，摇匀。

【标定】精密量取高氯酸滴定液（0.1mol/L）15ml，加结晶紫指示液数滴，用本液滴定至绿色。根据本液的消耗量，算出本液的浓度，即得。

### 【有关注释及注意事项】

（1）本滴定液常用以无水冰醋酸为溶剂的非水溶液滴定。配制中所用的无水冰醋酸如含有少量水分，常影响滴定终点时的突跃，因此规定其含水量不得超过 0.2%。市售的冰醋酸常含有少量水分，为了制备无水冰醋酸，并除去因以无水碳酸钠 5.3g 转成醋酸钠而产生的水分 0.90g，故在配制中采用加入计算量的醋酐（每 1g 的水需加醋酐 5.22ml）。

（2）配制中，当无水碳酸钠溶于无水冰醋酸转成醋酸钠（日本药典采用以无水醋酸钠直接配制）时，有二氧化碳气体产生。

（3）本滴定液因系以无水冰醋酸为溶剂，其膨胀系数为 0.0011。室内温度的变化将严重影响滴定液的浓度，因此在标定与滴定供试品的过程中，均应保持室内温度的恒定，记录室温，必要时应根据非水溶液滴定法项下的校正公式予以校正。为避免受室温差异的影响，宜将标定滴定液与滴定供试品的工作同时进行。

（4）本滴定液的浓度 C(mol/L)按下式计算：

$$C(\text{mol/L}) = C_1 \times 15.00/V$$

式中：C<sub>1</sub> 为高氯酸滴定液（0.1mol/L）的标定浓度（mol/L）；

15.00 为精密量取高氯酸滴定液（0.1mol/L）的容量（ml）；

V 为本滴定液的消耗量（ml）。



### 6.30 氯化钡滴定液（0.1mol/L）

$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 244.26$                       24.43g → 1000ml

【配制】 取氯化钡 24.4g，加水适量使溶解成 1000ml，摇匀。

【标定】 精密量取本滴定液 10ml，加水 60ml 和浓氨试液 3ml，加酞紫 0.5~1mg，用乙二胺四醋酸二钠滴定液（0.05mol/L）滴定至紫色开始消退，加乙醇 50ml，继续滴定至紫蓝色消失，并将滴定结果用空白试验校正。每 1ml 乙二胺四醋酸二钠滴定液（0.05mol/L）相当于 12.22mg 的氯化钡。根据乙二胺四醋酸二钠滴定液（0.05mol/L）的消耗量，算出本液的浓度，即得。

### 6.31 硝酸铋滴定液（0.1mol/L）

$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 485.10$                       4.851 → 1000ml

【配制】 取硝酸铋 4.86g，加稀硝酸 100ml 使溶解，加水至 1000ml，摇匀。

【标定】 精密量取本液 25ml，加水 50ml 及二甲酚橙指示液 3 滴，用乙二胺四醋酸二钠滴定液（0.01mol/L）滴定至溶液颜色由红色变为黄色。根据乙二胺四醋酸二钠滴定液（0.01mol/L）的消耗量，算出本液的浓度，即得。

### 6.32 氢氧化四甲基铵滴定液（0.1mol/L）

$(\text{CH}_3)_4\text{NOH} = 91.15$                       9.115 → 1000ml

【配制】 取氢氧化四甲基铵 9.115g，加水至 1000ml，摇匀。

【标定】 取经硅胶干燥 24 小时的苯甲酸 0.3g，精密称定，加二甲基甲酰胺 90ml 溶解，加 0.1% 麝香草酚蓝二甲基甲酰胺溶液 3 滴，用本液滴定至蓝色为终点。并将滴定结果用空白试验校正。每 1ml 氢氧化四甲基铵滴定液（0.1mol/L）相当于 12.21mg 的苯甲酸。根据本液的消耗量和苯甲酸的取用量，算出本液的浓度，即得。

【贮藏】 置密闭的容器内，避免与空气中的二氧化碳及湿气接触。