

国家级高技能人才培训基地建设项目成果教材

药物分析与检验（高级工） 实训指导

YAOWU FENXI YU JIANYAN GAOJIGONG
SHIXUN ZHIDAO

杭州市公共实训指导中心 组织编写

国家级高技能人才培养基地建设项目成果教材

药物分析与检验 (高级工) 实训指导

主 编 陈 郁

副主编 于文博 张莉华

参 编 饶君风 于文博 张惠燕 朱海东

张 杰 周光理 唐 平 朱 军

王 利 俞卫平 张莉华

主 审 何志勇

中国劳动社会保障出版社

图书在版编目(CIP)数据

药物分析与检验(高级工)实训指导/陈郁主编. —北京:中国劳动社会保障出版社, 2014

国家级高技能人才培养基地建设项目成果教材

ISBN 978-7-5167-1270-2

I. ①药… II. ①陈… III. ①药物分析-教材②药物-检验-教材 IV. ①R917
②R927.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第118558号

中国劳动社会保障出版社出版发行

(北京市惠新东街1号 邮政编码:100029)

*

三河市华骏印务包装有限公司印刷装订 新华书店经销

787毫米×1092毫米 16开本 11印张 247千字

2014年6月第1版 2014年6月第1次印刷

定价:26.00元

读者服务部电话 (010) 64929211/64921644/84643933

发行部电话: (010) 64961894

出版社网址: <http://www.class.com.cn>

版权专有 侵权必究

如有印装差错,请与本社联系调换: (010) 80497374

我社将与版权执法机关配合,大力打击盗印、销售和使用盗版
图书活动,敬请广大读者协助举报,经查实将给予举报者奖励。

举报电话: (010) 64954652

前 言

人力资源是第一资源，人才优势是第一优势。技能人才是人才队伍的重要组成部分，是推动经济发展和社会进步的重要力量。在全面建成小康社会、加快推进现代化建设的关键时期，无论是经济转型升级，还是创新社会管理，都更加需要技能人才的支撑。因此，加快培养一支具有良好职业素养、专业知识和技能水平的高素质技能人才队伍，已成为我们肩负的一项历史责任。

近年来，在国家一系列促进就业政策的推动下，各地积极畅通就业渠道、强化技能培训，把人口压力转化为人力资源优势，保持了就业形势的基本稳定。但是，伴随产业结构调整、经济转型升级和社会管理创新的进程，就业趋向的变化会进一步显现，就业结构的调整会进一步加快，就业技能更新和提升的要求会进一步突出。要解决这些发展中的矛盾和问题，就必须牢固树立素质就业和终身培训的理念，努力构建面向全体劳动者的职业技能培训制度。这是我们的必由之路，同时也是当今世界各发达国家在人才队伍建设上的一条共同经验。

为探索建立具有自身特点的高技能人才培训体系，杭州市公共实训基地按照国家级高技能人才培训基地项目建设的要求，整合社会资源，创新体制机制，着手开展高技能人才培训师资队伍建设和教材体系开发等工作。在杭州职业技术学院的大力支持下，基地组织相关专家编写了先进机械制造、电工电子与自动化、食品与药品分析检测等专业（职业）高级工技能实训指导教材，该系列教材既注重了高级工应掌握的基本理论和“四新”要求，又强化了岗位实际操作技能训练的特点，具有较强的指导性和实用性，是一套适应高技能人才岗位技能培训与鉴定的好教材。希望这套实训教材的出版，能为培养更多技能人才提供有针对性的指导，帮助广大职工和青年学习职业技能、立足岗位成才。同时，也希望以此为契机，进一步促进政府部门、职业院校和行业企业加强协作，强化国家级高技能人才培训基地各项基础工程建设，真正把它建设成高技能人才的“孵化器”，使之成为推广运用新技术和新工艺的“方向标”，努力营造全社会“崇尚一技之长、不唯学历凭能力”的浓厚氛围。

杭州市人力资源和社会保障局副局长

方海洋

2014年4月

目 录

实验安全须知	1
第一章 药物的常规检验	2
项目一 滴定液的配制与标定	2
项目二 聚乙二醇 1000 凝点测定	13
项目三 黏度测定法	15
项目四 葡萄糖中砷盐的检查	20
项目五 有机溶剂残留量测定法	24
项目六 葡萄糖注射液中氯化钠含量测定	32
项目七 三硅酸镁 - 二氧化硅的测定—重量法	35
项目八 半微量凯氏定氮法测定药品中总含氮量	37
项目九 氧瓶燃烧法测定含碘药物的含量	41
第二章 仪器分析	45
项目一 高效液相色谱法对药物含量进行测定	45
项目二 气相色谱法	73
第三章 药物制剂的主要检查项目	88
项目一 醋酸地塞米松片含量均匀度的检查	88
项目二 茶碱缓释片释放度的测定	91
项目三 葡萄糖氯化钠注射液的澄明度检查	98
第四章 微生物检验	105
项目一 利福平异常毒性检查	105
项目二 注射用阿奇霉素中降压物质的检查	109
项目三 药品的微生物限度检验	114
项目四 微生物检定法测定吉他霉素效价	121
第五章 药物质量检验	126
项目一 维生素 C 注射液的质量检验	126
项目二 阿司匹林的质量检验	129
第六章 质量标准分析方法验证与稳定性实验	135
项目一 质量标准分析方法验证	135
项目二 稳定性试验	141



第七章 检验原始记录与检验报告书	147
附录	156
附录一 高级药物检验工国家职业标准	156
附录二 高级药物检验工技能试题及答案(实践技能题)样题	159
参考文献	170

实验安全须知

1. 学生须穿着工作服（白大褂）方能进入实验室。
2. 实验室内禁止穿拖鞋、吃食物、吸烟，与实验工作无关的物品禁止带入实验室。
3. 学生进入实验室后要保持安静，认真听教师讲解实验目的、步骤、操作方法和注意事项。未经教师允许，不得乱动实验桌上的仪器、药品。
4. 进入实验室应先熟悉本实验室的水、电开关。若有异常现象，及时报告维管老师。
5. 学生根据实验需要，拿取所需玻璃仪器，数量适当，摆放整齐。实验结束后按要求放回原位。
6. 使用挥发性有机溶剂、强酸强碱性、高腐蚀性、有毒性药品必须严格遵守实验操作规范。
7. 实验室要保持清洁整齐，要经常通风及时排除有害气体，污水要妥善集中处理。
8. 爱护公物，注意节约使用药品。遇有仪器损坏应立即报告，检查原因并登记损坏情况，按规定赔偿。
9. 实验中应保持桌面、地面、水槽、仪器整洁。实验室所用仪器、药品不得带出实验室。
10. 实验结束后，清洗好所用玻璃器皿，整理好桌面上的仪器和药品，按照要求摆放整齐。
11. 实验结束后，进行实验室使用、仪器使用情况登记。
12. 实验完毕，值日生整理仪器及台面，打扫实验室，清倒废物，关好水、电、门窗，经老师检查后方可离开。

第一章 药物的常规检验

项目一 滴定液的配制与标定

● 知识目标

掌握常用滴定剂的化学性质；
理解常用滴定液的配制方法和基本要求；
了解常用滴定液标定的反应原理。

● 技能目标

能够熟练使用基准试剂进行常用滴定液的配制；
会使用化学滴定法对滴定液进行标定；
会对测定结果进行正确的数据处理。

任务一 硫代硫酸钠滴定液的配制与标定

一、任务背景

硫代硫酸钠又称海波（hypo）、次亚硫酸钠或大苏打，无色单斜结晶，密度 1.01 g/cm^3 （ 25°C ），熔点 $40 \sim 45^\circ\text{C}$ ， 48°C 转变成二水合物 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ， 100°C 时失去 5 个结晶水。易溶于水，溶于松节油及氨，不溶于乙醇，水溶液呈中性（ $\text{pH} = 6.5 \sim 8.0$ ）。25% 的硫代硫酸钠溶液为感光材料加工中的定影液，能溶解卤化银及其他银盐。在 33°C 以上干燥空气中易风化。在潮湿空气中有潮解性，且被空气中的 O_2 氧化、 CO_2 碳酸化，具有还原性。因此硫代硫酸钠滴定液的配制通常用间接法进行，配制完成后再用基准物质进行标定。

二、任务书（见表 1—1）

表 1—1

0.1 mol/L 硫代硫酸钠滴定液的配制与标定任务书

工作任务	常用滴定液的配制和标定——硫代硫酸钠滴定液的配制与标定
项目情景	硫代硫酸钠不稳定，使用时先粗配，然后进行浓度标定
任务描述	以小组为单位，查阅相关行业标准和药典，经讨论并设计出配制和标定方案，通过标准方法进行配制和标定，并进行结果分析



续表

目标要求	1. 掌握滴定管的使用 2. 学会查阅相关国家标准, 并设计配制和标定方案 3. 能进行正确的实验记录和处理, 并对结果做出总结
任务依据 (药典)	《中华人民共和国药典》2010 版第一部附录 XV F (P1362 ~ 1363)
学生角色	检测人员

三、相关知识

1. 硫代硫酸钠的性质和保存

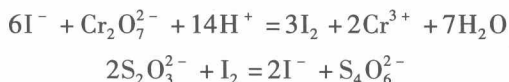
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 中一般含有少量杂质, 如 S、 Na_2SO_3 、 Na_2SO_4 、 Na_2CO_3 及 NaCl 等, 同时还易风化和潮解, 因此不能直接配制成准确浓度的溶液, 只能配成近似浓度的溶液后标定。

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液易受空气中 CO_2 和 O_2 的作用而分解, 此外水中微生物的作用也是 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 分解的一个主要因素。为了减少溶解在水中的 CO_2 并杀死水中的微生物, 配制时应用新煮沸后冷却的蒸馏水配制并加入少量的 Na_2CO_3 , 以防止 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 分解。

日光能使 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液分解, 因此 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液应储存于棕色瓶中并放置在暗处, 经 7 ~ 14 天后再标定。

2. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液标定的反应原理

标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液经常选用 KIO_3 、 KIBrO_3 或 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 等氧化剂作为基准物, 定量地将 I^- 氧化为 I_2 , 再按碘量法用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定, 反应式如下:



四、项目实施

1. 仪器设备

托盘天平、电子天平、50 mL 滴定管、250 mL 容量瓶、25 mL 移液管、碘瓶、250 mL 锥形瓶、400 mL 烧杯、250 mL 烧杯、温度计、50 mL 量筒、洗瓶。

2. 试剂

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (固)、无水 Na_2CO_3 、基准 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、20% KI 溶液、0.5 mol/L H_2SO_4 溶液、0.2% 淀粉指示剂。

3. 实施过程

(1) 配制: 加热 500 mL 纯水至沸腾, 并保持 15 min 左右, 冷却待用。称取 12.5 g



$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 于 400 mL 烧杯中，加入 200 mL 已冷却的沸水溶解搅拌，溶解完全后加入 0.1 g 无水 Na_2CO_3 ，转移至 500 mL 棕色试剂瓶中，加水至 500 mL 摇匀。在暗处放置 7 天后标定其浓度。

(2) 标定：准确称取在 120°C 干燥至恒重的基准 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.15 g 于 250 mL 烧杯中，加入少量蒸馏水溶解后移入 250 mL 容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度摇匀。用移液管移取上述溶液 25 mL 于 250 mL 锥形瓶中，加入 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 溶液 5 mL 和 20% 的 KI 溶液 5 mL，盖上表面皿，在暗处放置 5 min 后加入 100 mL 蒸馏水，用待标定的硫代硫酸钠溶液滴定至淡黄色，加入 0.2% 的淀粉指示剂 5 mL，滴定至溶液呈亮绿色，即为终点。

每 1 mL 硫代硫酸钠滴定液 (0.1 mol/L) 相当于 4.903 mg $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 。根据本液的消耗量与 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的取用量，算出本液的浓度，即得。

五、数据分析与处理（见表 1—2）

表 1—2 硫代硫酸钠滴定液的浓度与误差分析

内容 \ 次数		1	2	3
硫代硫酸钠的质量				
基准重铬酸钾的质量 (g)				
试样 试验	滴定消耗硫代硫酸钠溶液体积 (mL)			
	滴定管校正 (mL)			
	溶液温度校正 (mL/L)			
	实际消耗硫代硫酸钠溶液的体积 (mL)			
硫代硫酸钠滴定液的浓度				
平均值				
平行测定的相对平均偏差 (%)				

六、观察与思考

1. 硫代硫酸钠溶液为什么要预先配制？为什么配制时要用刚煮沸过并冷却的蒸馏水？为什么配制时要加入少量的碳酸钠？
2. 淀粉的加入时间为什么不能过早或过迟？

任务二 硝酸银滴定液的配制与标定

一、任务背景

硝酸银化学式为 AgNO_3 ，无色晶体，易溶于水，遇有机物变灰黑色，分解出银。纯 AgNO_3 对光稳定，但由于一般的产品往往含有杂质，其水溶液和固体常被保存在棕



色试剂瓶中。 AgNO_3 溶液由于含有大量 Ag^+ ，故氧化性较强，并有一定腐蚀性，医学上用于腐蚀增生的肉芽组织，稀溶液用于眼部感染的杀菌剂，此外对蛋白质有凝固作用。可用于 Cl^- 测定、锰的催化剂测定、电镀、摄影、瓷器着色。由于直接法配制的 AgNO_3 溶液含有杂质，因此需进行标定。

二、任务书（见表 1—3）

表 1—3

0.1 mol/L 硝酸银滴定液的配制与标定任务书

工作任务	常用滴定液的配制和标定—硝酸银滴定液的配制与标定
项目情景	硝酸银因含有杂质而纯度不够，使用时先粗配然后进行浓度标定
任务描述	以小组为单位，查阅相关行业标准和药典，经讨论并设计出配制和标定方案，通过标准方法进行配制和标定，并进行结果分析
目标要求	1. 掌握滴定管的使用 2. 学会查阅相关国家标准，并设计配制和标定方案 3. 能进行正确的实验记录和处理，并对结果做出总结
任务依据（药典）	《中华人民共和国药典》2010 版第一部附录 XV F（P 1362）
学生角色	检测人员

三、相关知识

1. 硝酸银的配制与标定

硝酸银标准溶液可以用经过预处理的基准试剂 AgNO_3 直接配制。非基准试剂 AgNO_3 中常含有杂质，如金属银、氧化银、游离硝酸银、亚硝酸盐等，因此可用间接法先配成近似浓度的溶液后，再用基准 NaCl 标定。

硝酸银溶液的标定通常选用莫尔法进行，以 NaCl 为基准物质，溶解后，在中性或弱碱性溶液中用 AgNO_3 溶液滴定，以 K_2CrO_4 为指示剂，反应式如下：



达到化学计量点时，过量的 Ag^+ 与 CrO_4^{2-} 反应析出 Ag_2CrO_4 沉淀，指示滴定终点。

2. 标定注意事项

（1）指示剂的用量要适当。不同的指示剂浓度，会使 Ag_2CrO_4 沉淀过早或者推迟出现，从而影响终点的判断，经过实践证明，在反应液总体积为 50 ~ 100 mL 的溶液中，加入 5% 的指示剂 1 mL 即可。

（2）滴定要在中性或者弱碱性溶液中进行。若在酸性溶液中， CrO_4^{2-} 与溶液中的 H^+ 结合使 CrO_4^{2-} 浓度降低影响沉淀的生成；若在强碱性或氨性溶液中， AgNO_3 会析出 Ag_2O 或与氨形成配合物。因此若溶液显酸性应先用硼砂或碳酸氢钠中和；若溶液显强



碱性，应先用硝酸中和。如果有铵盐存在，溶液的 pH 值应控制在 6.5 ~ 7.2 为宜。

(3) 滴定时需要充分振荡。在到达化学计量点前，AgCl 沉淀会吸附 Cl^- ，使 Ag_2CrO_4 沉淀过早出现，导致终点提前。充分振荡可使 AgCl 沉淀吸附的 Cl^- 被释放出来，与 Ag^+ 反应完全。

四、项目实施

1. 仪器设备

电子天平、50 mL 酸式滴定管、棕色试剂瓶、250 mL 锥形瓶、100 mL 烧杯、温度计、50 mL 量筒、洗瓶等。

2. 试剂

AgNO_3 （固）、基准 NaCl、5% 的 K_2CrO_4 指示剂。

3. 实施过程

(1) 配制：称取 8.5 g AgNO_3 置于带玻璃塞的棕色试剂瓶中，加入 500 mL 不含 Cl^- 蒸馏水，溶解后摇匀，置于暗处待标定。

(2) 标定：准确称取 0.12 ~ 0.16 g 基准试剂 NaCl 于 250 mL 锥形瓶中，加入 50 mL 不含 Cl^- 蒸馏水溶解，加入 5% K_2CrO_4 指示剂 1 mL，充分摇动后，用配好的 AgNO_3 溶液滴定至溶液呈微红色即为终点。记录消耗的 AgNO_3 溶液的体积，平行测定三次，并做空白实验。

(3) 计算公式：

$$c_{\text{AgNO}_3} = \frac{m_{\text{NaCl}} \times 1000}{M_{\text{NaCl}} (V - V_0)}$$

c_{AgNO_3} ——硝酸银滴定溶液浓度，mol/L；

V ——试样消耗硝酸银的校正体积，mL；

V_0 ——空白试样消耗硝酸银的校正体积，mL；

m_{NaCl} ——基准 NaCl 的质量，g；

M_{NaCl} ——氯化钠的摩尔质量，g/mol ($M = 58.44$)。

五、数据分析与处理（见表 1—4）

表 1—4

硝酸银滴定液的浓度与误差分析

次数	1	2	3
内容			
固体硝酸银的质量			
基准氯化钠的质量 (g)			

续表

内容 \ 次数		1	2	3
试样 试验	滴定消耗硝酸银溶液体积 (mL)			
	滴定管校正值 (mL)			
	溶液温度补正值 (mL/L)			
	实际消耗硝酸银溶液的体积 (mL)			
空白 溶液	滴定消耗硝酸银溶液体积 (mL)			
	滴定管校正值 (mL)			
	溶液温度补正值 (mL/L)			
	实际消耗硝酸银溶液的体积 (mL)			
硝酸银滴定液的浓度				
平均值				
平行测定的相对平均偏差 (%)				

六、观察与思考

1. 滴定过程中，为什么要充分摇动溶液？如果不充分摇动对结果会产生什么影响？
2. 实验中加入的 K_2CrO_4 指示剂的用量太大或者太小会对结果产生什么影响？

任务三 高锰酸钾滴定液的配制与标定

一、任务背景

高锰酸钾（化学式 KMnO_4 ）是强氧化剂，紫红色晶体，可溶于水，遇乙醇可被还原。在强酸性溶液中表现出强氧化性，在弱酸或者中、碱性溶液中易产生 MnO_2 沉淀。在化学品生产中， KMnO_4 广泛用作氧化剂，如用作制糖精、维生素 C、异烟肼及安息香酸的氧化剂；在医药上用作防腐剂、消毒剂、除臭剂及解毒剂。纯的 KMnO_4 溶液相当稳定，但是在配制过程中因为空气与水中含有的少量还原性物质可导致 KMnO_4 溶液中混有少量 MnO_2 沉淀和其他杂质，因此为保证浓度的准确性通常不用直接法配制，一般先粗配后再进行标定。

二、任务书（见表 1—5）

表 1—5 0.02 mol/L 高锰酸钾滴定液的配制与标定任务书	
工作任务	常用滴定液的配制和标定—高锰酸钾滴定液的配制与标定
项目情景	高锰酸钾因易被还原而含有杂质，使用时先粗配然后进行浓度标定
任务描述	以小组为单位，查阅相关行业标准和药典，经讨论并设计出配制和标定方案，通过标准方法进行配制和标定，并进行结果分析



续表

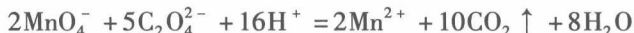
目标要求	1. 掌握滴定管的使用 2. 学会查阅相关国家标准，并设计配制和标定方案 3. 能进行正确的实验记录和处理，并对结果做出总结
任务依据（药典）	《中华人民共和国药典》2010 版第一部附录 XV F（P1362）
学生角色	检测人员

三、相关知识

1. 高锰酸钾溶液的配制与标定反应原理

纯的 KMnO_4 溶液是相当稳定的。但一般 KMnO_4 试剂中常含有少量的 MnO_2 和其他杂质，而且蒸馏水中也含有微量还原性物质，它们可与 MnO_4^- 反应析出 $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 沉淀，并进一步促进 KMnO_4 溶液的分解，故 KMnO_4 标准溶液不能用直接法配制。为了配制较稳定的 KMnO_4 溶液，通常先配成近似浓度的溶液，然后标定出其准确浓度。

标定 KMnO_4 溶液浓度的基准物质有， $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 As_2O_3 和纯铁丝等，其中 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 最为常用，其反应式如下：



2. 注意事项

（1）温度。该反应在室温下反应速度缓慢，使用时可将溶液加热到 $75 \sim 85^\circ\text{C}$ 趁热滴定，以提高反应速度；滴定完成时，溶液的反应速度不应低于 60°C ，否则反应将不完全。但温度也不宜太高，若超过 90°C ，在酸性溶液中草酸会发生分解，使 KMnO_4 的用量减少，导致标定结果偏高。

（2）酸度。 KMnO_4 在强酸性溶液中显示强氧化性，若酸度不足，易生成 $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 沉淀，但酸度若过高，会导致草酸分解。因此，一般开始滴定时，溶液的酸度约为 $0.5 \sim 1 \text{ mol/L}$ ；滴定完成时，酸度约为 $0.2 \sim 0.5 \text{ mol/L}$ ，此时滴定结果更加准确。

（3）滴定速度。开始滴定时，因反应较慢，滴定不宜太快，滴入的第一滴 KMnO_4 溶液褪色后，生成了催化剂 Mn^{2+} ，反应逐渐加快，此后速度可稍快。但仍需逐滴加入，否则滴入的 KMnO_4 来不及反应，即在热的酸性溶液中发生分解了，使标定结果偏低。

（4）滴定终点。该反应用 KMnO_4 自身做指示剂，滴定至终点后，溶液出现的浅红色不能持久，因为 MnO_4^- 被空气中的还原性物质还原，导致红色逐渐消失。因此滴定时溶液中出现的红色半分钟内不褪色即可认为已经达到滴定终点。

四、项目实施

1. 仪器设备

电子天平、50 mL 酸式滴定管（棕色）、棕色试剂瓶、250 mL 锥形瓶、100 mL 烧



杯、温度计、50 mL 量筒、洗瓶、水浴锅（电炉）、砂芯漏斗。

2. 试剂

KMnO₄（固）、基准 Na₂C₂O₄、3 mol /L 的 H₂SO₄ 溶液。

3. 实施过程

（1）配制：称取 1.6 g 固体 KMnO₄ 加入适量的纯水，使其溶解后，转移到洁净的棕色试剂瓶中，用水稀释至 400 mL，摇匀，塞好塞子。静置 7 ~ 10 天后，用玻璃砂芯漏斗过滤上层清液，倒掉残余溶液和沉淀。洗净试剂瓶，将溶液倒回瓶内，摇匀，待标定。或将溶液煮沸并微沸 1 h，冷却后过滤，即可标定。

（2）标定：准确称取 0.15 ~ 0.2 g 预先干燥过的 Na₂C₂O₄，加 80 mL 水，20 mL 3 mol /L 的 H₂SO₄ 溶液使其溶解，用水浴慢慢加热至有蒸汽冒出（70 ~ 85℃），趁热用待标定的 KMnO₄ 溶液进行滴定。开始宜慢，在第一滴 KMnO₄ 溶液滴入后，不要搅动溶液，当紫红色褪去后再滴入第二滴。待溶液中有 Mn²⁺ 产生后，反应速度加快，滴定速度可适当加快，但不能使 KMnO₄ 溶液呈线状流下。近终点时，紫红色褪去很慢，应减慢滴定速度并充分搅拌，以防超过终点。最后滴加半滴 KMnO₄ 溶液，搅匀后，微红色半分钟不褪，表明已到终点，计算 KMnO₄ 的浓度。

（3）计算公式：

$$c_{\text{KMnO}_4} = \frac{2m_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{5M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times V_{\text{KMnO}_4} \times 10^{-3}}$$

c_{KMnO_4} ——高锰酸钾标准滴定溶液浓度，mol/L；

V_{KMnO_4} ——试样消耗高锰酸钾的校正体积，mL；

$m_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ ——草酸钠试样的质量，g；

$M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ ——草酸钠的摩尔质量，g/mol（ $M = 134.0$ ）。

五、数据分析与处理（见表 1—6）

表 1—6 高锰酸钾滴定液的浓度与误差分析

内容		次数		
		1	2	3
固体高锰酸钾的质量				
基准草酸钠的质量（g）				
试样 试验	滴定消耗高锰酸钾溶液体积（mL）			
	滴定管校正值（mL）			
	溶液温度补正值（mL/L）			
	实际消耗高锰酸钾溶液的体积（mL）			
高锰酸钾滴定液的浓度				
平均值				
平行测定的相对平均偏差（%）				



六、观察与思考

1. 滴定过程中，温度过高或过低对滴定结果有什么影响？
2. 标定时为什么第一滴 KMnO_4 溶液加入后红色褪去很慢，以后较快？

任务四 乙二胺四乙酸钠滴定液的配制与标定

一、任务背景

乙二胺四乙酸（简称 EDTA）白色粉末，微溶于水，能溶于氢氧化钠、碳酸钠及氨溶液中，不溶于醇及一般有机溶剂。作为一种良好的配位剂，因其溶解度较低，因此常用其盐乙二胺四乙酸钠代替。生化研究中用作钙螯合剂，消除微量重金属导致的酶催化反应中的抑制作用。乙二胺四乙酸钠可与大部分金属形成配合物，配制好的溶液中通常会含有杂质，因此一般采用间接配制法配制其标准溶液。

二、任务书（见表 1—7）

表 1—7

0.05 mol/L EDTA 滴定液的配制与标定任务书

工作任务	常用滴定液的配制和标定—EDTA 滴定液的配制与标定
项目情景	EDTA 溶液因含有杂质而纯度不够，使用时先粗配然后进行浓度标定
任务描述	以小组为单位，查阅相关行业标准和药典，经讨论并设计出配制和标定方案，通过标准方法进行配制和标定，并进行结果分析
目标要求	1. 掌握滴定管的使用 2. 学会查阅相关国家标准，并设计配制和标定方案 3. 能进行正确的实验记录和处理，并对结果做出总结
任务依据（药典）	《中华人民共和国药典》2010 版第一部附录 XV F（P1360）
学生角色	检测人员

三、相关知识

1. EDTA 标准溶液标定的反应原理

乙二胺四乙酸（简称 EDTA，常用 H_4Y 表示）难溶于水，常温下其溶解度为 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，在分析中不适用，通常使用其二钠盐配制标准溶液。乙二胺四乙酸二钠盐的溶解度为 $120 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，可配成 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上的溶液，其水溶液 $\text{pH} = 4.8$ ，通常采用间接法配制标准溶液。



标定 EDTA 溶液常用的基准物有 Zn、ZnO、CaCO₃、Bi、Cu、MgSO₄ · 7H₂O、Hg、Ni、Pb 等。通常选用其中与被测组分相同的物质作基准物，这样滴定条件较一致。

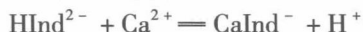
EDTA 溶液若用于测定石灰石或白云石中 CaO、MgO 的含量，则宜用 CaCO₃ 为基准物。首先可加 HCl 溶液与之作用，其反应如下：



然后把溶液转移到容量瓶中并稀释，制成钙标准溶液。吸取一定量钙标准溶液，调节酸度至 pH ≥ 12，用钙指示剂作指示剂，以 EDTA 溶液滴定至溶液从酒红色变为纯蓝色，即为终点。其变色原理如下，钙指示剂（常以 H₂Ind 表示）在溶液中按下式电离：



在 pH ≥ 12 溶液中，HInd²⁻ 与 Ca²⁺ 离子形成比较稳定的络离子，反应如下：



所以在钙标准溶液中加入钙指示剂，溶液呈酒红色，当用 EDTA 溶液滴定时，由于 EDTA 与 Ca²⁺ 形成比 CaInd⁻ 更稳定的络离子，因此在滴定终点附近，CaInd⁻ 不断转化为较稳定的 CaY²⁻ 络离子，而钙指示剂则被游离了出来，其反应可表示如下：



由于 CaY²⁻ 无色，所以到达终点时溶液由酒红色变成纯蓝色。用此法测定钙时，若 Mg²⁺ 共存，在调节溶液酸度为 pH ≥ 12 时，Mg²⁺ 将形成 Mg(OH)₂ 沉淀，此共存的少量 Mg²⁺ 不仅不干扰钙的测定，而且会使终点比 Ca²⁺ 单独存在时更敏锐。当 Ca²⁺、Mg²⁺ 共存时，终点由酒红色变到纯蓝色，当 Ca²⁺ 单独存在时则由酒红色变为紫蓝色，所以测定单独存在的 Ca²⁺ 时，常常加入少量 Mg²⁺ 溶液。

EDTA 用于测定 Pb²⁺、Bi³⁺ 时，则宜以 ZnO 或金属锌为基准物，以二甲酚橙为指示剂，在 pH = 5 ~ 6 的溶液中，二甲酚橙本身显黄色，与 Zn²⁺ 的络合物呈紫红色。EDTA 与 Zn²⁺ 形成更稳定的络合物，因此用 EDTA 溶液滴定至近终点时，二甲酚橙被游离出来，溶液由紫红色变成黄色。配位滴定中所用的蒸馏水，应不含 Fe³⁺、Al³⁺、Cu²⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 等杂质离子。

四、项目实施

1. 仪器设备

电子天平、50 mL 酸式滴定管、500 mL 试剂瓶、250 mL 锥形瓶、100 mL 烧杯、温度计、50 mL 量筒、洗瓶、胶头滴管等。

2. 试剂

乙二醇四乙酸钠、基准 ZnO、10% 氨水溶液、氨 - 氯化铵缓冲液（pH = 10）、铬黑 T 指示剂、3 mol/L 盐酸溶液。

3. 实施过程

(1) 配制：称取 9.5 g 乙二醇四乙酸钠，加适量水溶解后稀释至 500 mL，置于 500 mL