

全国物理化学计量技术委员会（MTC17）

永停滴定仪校准规范

编制说明

规范起草组

2026 年 08 月

一、任务来源

为了保障永停滴定仪的量值溯源及仪器性能计量评价、满足各实验室对永停滴定仪的计量需求以及政府管理和监督需要，急需制定该类仪器的计量校准规范。永停滴定仪校准规范起草任务由国家市场监督管理总局办公厅 2025 年下达，见《2025 年国家计量技术规范制定、修订计划》（市监计量发[2025]45 号），归口单位为全国物理化学计量技术委员会。由重庆市计量质量检测研究院牵头组建规范起草组，制定《永停滴定仪校准规范》。计划项目编号为 MTC17—2025—02。

主要起草单位为：重庆市计量质量检测研究院、广州计量检测技术研究院、遵义市产品质量检验检测院(遵义市综合检验检测中心)。

参加起草单位为：贵州省计量测试院、上海仪电科学仪器股份有限公司。

二、目的意义

永停滴定法是根据电池中双铂电极的电流，随滴定液的加入而发生变化来确定滴定终点的电流滴定法，又称双电流滴定法，是容量分析中用来确定终点的一种方法。永停滴定仪是按照中国药典收载的，用永停滴定法的要求研发生产的，一种容量分析中用以确定滴定终点的分析仪器，主要用于药品检验中重氮化法的终点指示。该仪器由中华药典会鉴定，通过卫生部批准作为现行有效的《中华人民共和国药典标准(2025 版)》里规定使用的计量仪器。

永停滴定仪具有较为广泛的应用，适用于企业化学实验室、药品检验所、兽药厂等进行容量分析。目前还没有永停滴定仪的相应的国家标准、国家计量检定规程或国家校准规范，只有中国药品生物制品检定所编制的药品检验仪器检定规程里面提到永停滴定仪的检定方法。在实际工作中，也有的参照 JJG 814—2005《自动电位滴定仪检定规程》来开展仪器的校准，但由于测量原理和方法并不一致，所以并不是非常适合永停滴定仪的校准。也有的参照 JJG(粤)017—2013《永停滴定仪检定规程》开展检定或校准，但该规程仅为地方案程，制定也较早，内容也有进一步修改和完善的必要。

通过制定永停滴定仪校准规范，可在全国范围内统一该类仪器的校准项

目、技术要求和校准方法，解决不同机构、不同设备校准口径不一的问题，通过完善的溯源体系，保证检测数据的准确性、可比性。进而起到规范市场秩序、提升设备质量水平的目的，为监管部门科学执法、企业精准测量、守住药品安全底线、保障社会安全稳定提供重要的技术支撑。

三、 规范制定过程

为了规范永停滴定仪校准的技术要求，起草组同仪器生产厂家、仪器使用单位进行沟通交流 and 前期初步试验，并形成规程草案，于 2024 年向全国物理化学计量技术委员会提出申请，最终于 2025 年获得总局立项批复。

2025 年 6 月至 2026 年 3 月，起草组主要是通过用分析纯磺胺嘧啶和分析纯亚硝酸钠进行仪器示值误差和仪器示值重复性的永停滴定实验，并开展了极化电压示值误差、极化电流相对误差测量。2026 年 4 月至 8 月，采用磺胺嘧啶标准物质和亚硝酸钠标准物质进行准确的永停实验和容量误差实验。

在 2026 年 1 月至 8 月，还尝试进行了重铬酸钾纯度标准物质和硫代硫酸钠容量分析用溶液标准物质、碘化钾、硫酸溶液开展碘量法实验，目的是期望降低校准永停滴定仪的试验成本。但由于有多个品牌的仪器用碘量法校准结果的重复性或重现性不能达到较理想的结果，所以起草组最终决定本校准规范只采用重氮化法滴定的方式来校准永停滴定仪。

计划于 2026 年 9 月进行意见征集，10 月中上旬对征求的意见进行汇总，对征求意见稿进行修改、完善，进行预评审，10 月下旬根据预评审的意见再次进行修改、完善，并形成报审稿。

四、 规范制定的主要技术依据及原则

本校准规范制定的技术依据参考了《中华人民共和国药典标准》(2025 版 0701 电位滴定法与永停滴定法)、中国药品生物制品检定所编制的药品检验仪器检定规程（内含永停滴定仪的检定方法）、JJG 814—2005《自动电位滴定仪检定规程》、JJG（粤）017—2013《永停滴定仪检定规程》、JJG 757—2018《实验室离子计》、JJG 196—2006《常用玻璃量器》。

规范还参考了 JJF 1001—2011《通用计量术语及定义》、JJF 1071—2010《国家计量校准规范编写规则》、JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》。

本规范制定的原则为：**1.满足实际需求导向**：立足于计量实际工作需要，针对尚无校准规范、又需要开展校准的永停滴定仪。**2.科学适用**：校准方法、试验条件、设备选择科学可行，技术依据充分；方法可复现。**3.格式统一**。**4.方法可操作**：校准项目难易适中，选择关键计量特性；试验步骤清晰明确，标准物质、设备容易获得，试验方法便于实施操作。**5.公开透明、广泛协商**：制定过程充分考虑生产厂家、计量技术机构、使用单位、行业专家意见，保证技术内容科学公正客观。

五、 主要技术内容的说明

校准规范制定组通过查阅相关技术文献和标准等资料，对上海仪电科学仪器股份有限公司等生产厂家及使用单位进行调研，经充分讨论后制定了本校准规范。技术规范主要内容包括范围、引用文件、概述、计量特性、校准条件、校准项目和校准方法、校准结果表达、复校时间间隔、附录共九部分。

5.1 仪器厂家调研

生产永停滴定仪的生产厂家主要有上海仪电科学仪器股份有限公司、北京先驱威锋技术开发有限公司、上海市安亭电子仪器厂、海能未来技术集团股份有限公司等公司，目前市场占有率较高，为市场较为主流的产品。从市场调研和前期实验数据来看，其计量性能大致处于比较接近的水平。另外，梅特勒托利多和瑞士万通两个品牌的自动电位滴定仪，可以增加配备永停滴定模块来实现永停滴定功能，但应用极少。

5.2 校准用标准器、设备、标准物质及试剂情况

5.2.1 直流电压表：准确度等级 0.5 级；

5.2.2 电阻箱：测量范围：40 Ω ~ 20 M Ω ，MPE： $\pm 0.05\%$ ；

5.2.3 电子天平：测量范围（0~200）g，0.1 mg， E 级；

5.2.4 温度计：测量范围（0~50） $^{\circ}\text{C}$ ，MPE： $\pm 0.3^{\circ}\text{C}$ ；

5.2.5 玻璃量具：单标线吸量管、单标线容量瓶：A 级；量筒：检定合格。

5.2.6 标准物质和试剂

5.2.6.1 用标准值 50.0 mg/mL， $U_{\text{rel}}=1.5\%$ （ $k=2$ ）的亚硝酸钠溶液标准物质配制摩

尔浓度约为 0.1 mol/L 亚硝酸钠滴定用溶液,配制后的不确定度应不大于 $U_{\text{rel}}=1.7\%$ ($k=2$);

5.2.6.2 磺胺嘧啶兽药纯度标准物质: 认定值约 99.6%, 扩展不确定度不大于 0.5% ($k=2$);

5.2.6.3 其他试剂: 磺胺嘧啶(分析纯), 溴化钾(化学纯), 纯盐酸, 蒸馏水。

经国家标准物质资源共享平台检索, 相关的标准物质汇总于表 1 至表 3。

表 1 磺胺嘧啶标准物质汇总表

标物名称及编号	研制单位	认定值	不确定度($k=2$)
GBW(E)060901 磺胺嘧啶兽药纯度标准物质	中国计量科学研究院	99.6%	0.4%
GBW(E)062072 磺胺嘧啶纯度标准物质(备注: 该标物已停产)	湖南省药用辅料工程技术研究中心有限公司(备注: 该公司已关停)	99.7%	0.5%

表 2 亚硝酸钠溶液标准物质汇总表

标物名称及编号	研制单位	认定值(mg/mL)	相对不确定度($k=2$)
GBW(E)083035 亚硝酸钠溶液标准物质	四川中测标物科技有限公司、中国测试技术研究院	50.0	1.5%
GBW(E)100033 亚硝酸钠溶液标准物质(以 NaNO_2 计)	天津市卫生防病中心、天津市百澳捷科技开发有限公司	5.02×10^{-3}	1%
GBW(E)100035 亚硝酸钠溶液标准物质(以 NaNO_2 计)	天津市卫生防病中心、天津市百澳捷科技开发有限公司	4.95×10^{-3}	2%
GBW(E)100036 亚硝酸钠溶液标准物质(以 NO_2 计)	天津市卫生防病中心、天津市百澳捷科技开发有限公司	9.90×10^{-3}	2%
GBW(E)100156 食品检测用亚硝酸钠溶液标准物质	北京海岸鸿蒙标准物质技术有限责任公司	200	1%

标准物质的选择, 需要考虑不确定度的大小。但因标准物质选择有限, 故起草组选择 GBW(E)060901 磺胺嘧啶兽药纯度标准物质和 GBW(E)083035 亚硝酸钠溶液标准物质进行校准。

5.3 计量特性的选择

起草组综合考虑了仪器技术水平、行业应用、潜在需求以及标准物质的消耗成本, 根据对永停滴定仪调研的技术指标汇总结果, 起草组制定了计量特性为极化电压示值误差、极化电流相对误差、仪器示值误差、仪器示值重复性、容量误

差。这五个项目属于仪器的重要技术指标，与实际应用结合紧密。但有的仪器不具备极化电流指示功能或容量误差功能，如无则可不用校准相应的项目。具体内容如下：

1 范围

本规范适用于实验室中采用重氮化法滴定的永停滴定仪的校准。

2 引用文件

JJG 196—2006 常用玻璃量器

凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本规程；凡是不注日期的引用文件，其最新版本(包括所有的修改单)适用于本规范。

3 概述

永停滴定法是容量分析中用以确定终点的一种方法，其原理是根据电池中双铂电极的电流随滴定剂的加入而发生变化，从而确定滴定终点的电流滴定法，又称双电流滴定法，一般用作重氮化法滴定。

永停滴定仪（以下简称滴定仪）就是利用可逆电对在电极表面的氧化还原反应产生电流，当滴定剂与被测物质完全反应时，电流发生突变来确定反应终点，主要用于药品检验中重氮化法的终点指示。

滴定仪主要由极化电源、调节电阻、电流计、铂电极及滴定系统等组成。

4 计量特性

4.1 极化电压示值误差：不超过 1 mV；

15 台仪器，有 5 台不具有此项功能，即上海市安亭电子仪器厂的 2 台 ZYT-1 型仪器、2 台 ZYT-2 型仪器和海能未来技术集团股份有限公司的 1 台不具有此项功能。其余 10 台仪器，在 10mV~30mV 的量程为-0.5mV~0.7mV。均符合规定的指标。有的仪器如北京先驱威锋技术开发公司的仪器计划电压较大，还有 300mV、500mV 甚至更大，这些点的示值误差为 0.3mV~4.1mV，但一般永停滴定仪极化电压最大 100mV 左右就足够了，所以 300mV 以上的误差不进行考核。

4.2 极化电流相对误差：不超过±2.5%；

15 台仪器，有 6 台不具有此项功能，即上海市安亭电子仪器厂的 2 台 ZYT-1 型仪器、2 台 ZYT-2 型仪器、海能未来技术集团股份有限公司的 1 台、北京先驱威锋技术开发公司的 ZDJ-600Y 型仪器不具有此项功能。其余 9 台仪器，相对误差在

-2.5%~2.5%之间，恰好能符合规定的指标。

4.3 仪器示值误差：不超过±4%；

15 台仪器，示值误差在-0.80%~0.30%之间，均符合规定的指标。主要是考虑配置的亚硝酸钠滴定用溶液，配制后的不确定度约为 $U_{rel}=1.7\%$ ($k=2$)，故示值误差取不超过±4%。

4.4 仪器示值重复性：≤1.0%；

15 台仪器，重复性在 0.03%~0.88%之间，均符合规定的指标。

4.5 容量误差：

表 1 滴定管标称总容量技术指标

滴定管标称总容量/mL		5	10	20	25	50
滴定管容量 最大允许误差/mL	A	±0.010	±0.025	±0.035	±0.04	±0.05
	B	±0.020	±0.050	±0.070	±0.08	±0.10

15 台仪器，有 2 台仪器没有测容量误差指标，其余 13 台，有 10 台所测指标均满足 A 级的允差，有 2 台不满足 A 级的要求但能满足 B 级的要求，有 1 台有测量点不满足 B 级的要求。由于滴定管可以自行选择配置，所以可通过检定或校准避免配套使用不合格的滴定管，消除测量不准确的风险。

六、 征求意见及预审、终审情况

本校准规范相关资料完成后，将按照委员会相关要求进行意见的征求。

本规范于 2026 年 8 月下旬完成了征求意见稿、编制说明、试验报告及不确定度评定的编写工作。拟于 2026 年 9 月上旬发出征求意见稿 50 份至 60 份。规范起草小组将认真研讨反馈回来的每条意见和建议，并对规范进行修改完善。拟于 2026 年 10 月中上旬完成规范预评审。

七、 规范水平

《永停滴定仪校准规范》是在充分调研国内主要生产企业和用户需求的基础上，经过多方研究和验证后制定的。本规范不仅体现了国内先进的质量水平，还兼顾了生产企业和用户的实际需求，具有较为广泛的适用性和指导意义。

本规范制定了极化电压示值误差、极化电流相对误差、仪器示值误差、仪器示值重复性、容量误差等指标。校准方法经过试验方法的研究和积累实验数据后

制定而成，计量特性及技术指标也根据目前的仪器设备的情况，综合考量制订而成，总体水平达到国内较先进水平，对评价此类设备质量和规范市场具有重大意义。同时也有助于促进药品检验行业的技术进步，以增强国际市场竞争力。