

揭阳职业技术学院

Jieyang Vocational & Technical College

教 案

系（部）： 化学工程系

讲授课程： 综合技能实训

任课教师： 王宜民

专业班级： 应用化工技术&应用化工技术（3+证书）

揭阳职业技术学院化学工程系

应用化工技术教研室

授课日期	第 1 周	教案编号	01
课程名称	综合技能实训	专业班级	应用化工技术 商检技术
教材名称	综合技能实训讲义		
授课题目	电导滴定法		
授课学时	2 节 (); 3 节 (); 其它 (<input checked="" type="checkbox"/>)		
课 型	理论 (); 实验 (); 见习 (); 实训 (<input checked="" type="checkbox"/>); 其它 ()		
教学目的	电导滴定原理 电导滴定实训操作流程 原始数据表设计及数据处理		
教学重点	实训操作 原始数据表设计及数据处理		
教学难点	国标学习 数据处理		
教学方法	讲授 (); 讨论 (<input checked="" type="checkbox"/>); 指导 (<input checked="" type="checkbox"/>); 示教 (<input checked="" type="checkbox"/>); 其它 ()		
电子教案	有 (<input checked="" type="checkbox"/>)	Microsoft PowerPoint (); Author ware (); 其它 (<input checked="" type="checkbox"/>)	
	无 ()		
教学资源	多媒体 (); 模型 (); 标本 (); 实物 (<input checked="" type="checkbox"/>); 音像 (<input checked="" type="checkbox"/>); 其它 (<input checked="" type="checkbox"/>)		
思考题	见教材		
作 业	实训操作流程设计, 原始数据表设计、数据处理		
教学后记	教学内容与工作实际对接		

电导分析法理论知识

电导分析法是通过测定溶液的电导值来确定待测物质的浓度，也可分成直接电导法和电导滴定法两类。根据所用电源不同，分为交流电导法和直流电导法两种，一般前者使用较多。

(a)直接电导法 是直接根据溶液的电导来确定被测物质浓度的一种方法，简称电导法。可用于测定溶度积常数、电离常数等，还可用来确定配合物的电离类型，也可测定反应速率常数，但这些反应必须要有 H^+ 或 OH^- 参加。

(b)电导滴定法 是利用被测溶液的电导变化来确定滴定终点的方法。以电导值对滴定用去的溶液体积作图，再将两条直线部分外推，其交点就是滴定终点。此法适用于中和反应、配位反应、沉淀反应和氧化还原反应。

电导滴定法 - 原理

电导滴定法是根据滴定过程中溶液电导的变化来确定滴定终点。在滴定过程中，滴定剂与溶液中被测离子生成水、沉淀或难离解的化合物，使溶液的电导发生变化，而在计量点时滴定曲线上出现转折点，指示滴定终点。

一、电导及电导率

电解质溶液能导电，而且当溶液中离子浓度发生变化时，其电导也随之发生变化。用电导来指示溶液中离子的浓度就形成了电导分析法。

电导分析法:依据物质电导与浓度之间关系，确定待测组分含量的方法。

1、电导：衡量导体导电能力的物理量，与电阻互为倒数关系。

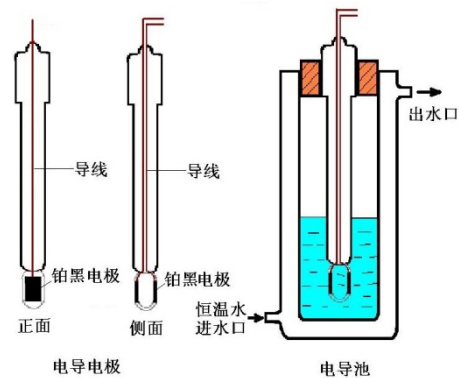
$$G = 1/R = I/V \quad \text{单位：西门子 } S, 1S=1\Omega^{-1}$$

2、电导率：单位体积的导体所具有的电导。 $G = \kappa \cdot A/l$ (单位： $S \cdot m^{-1}$)

3、电导池常数：电导池装置一定，面积 A 与 l 固定不变，因此 l/A 为定值。

$$\theta = l/A \quad (\text{单位：} m^{-1}) \quad \kappa = \theta G$$

用电导率直接来衡量导电能力。由于两极间的距离及板的横截面积不好测量，所以电导率不能直接准确测得，一般是用已知电导率的标准溶液测出其电导池常数，再测出待测液的电导率。



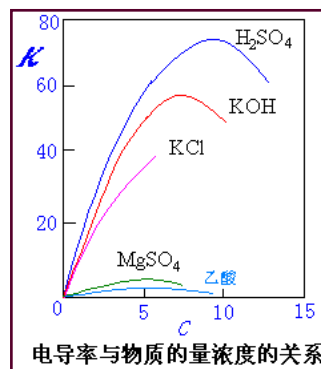
二、摩尔电导率与极限摩尔电导率

1、摩尔电导率(Λ_m):

定义：两块平行的大面积电极相距 $1m$ 时，它们之间有 $1mol$ 的电解质溶液，此时该体系所具有的电导，用符号 Λ_m 表示。

它与电导率的关系为： (单位： $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$)

$$\Lambda_m = \kappa V = \frac{1000\kappa}{c}$$



2、极限摩尔电导率($\Lambda_{0,m}$):

定义:当电解质溶液无限稀释后, 摩尔电导率得到最大值, 此值称为无限稀释摩尔电导率, 用符号 $\Lambda_{0,m}$ 表示。 $\Lambda_{0,m}$ 不随浓度而改变, 因此它可以作为电解质溶液导电能力的特征常数。

三、离子独立移动定律

定律: 在无限稀释的溶液中, 电解质的摩尔电导率为正离子和负离子的摩尔电导率之和。

$$\text{即: } \Lambda_{0,m} = \lambda_{0,+} + \lambda_{0,-}$$

式中, $\lambda_{0,+}$ 、 $\lambda_{0,-}$ 分别代表无限稀释的溶液中正离子和负离子的摩尔电导率。

在无限稀释的溶液中, 正、负离子的电导率只取决于离子的本性, 不受其他共存离子的影响。

例如: 已知离子极限摩尔电导率可计算弱电解质的极限摩尔电导率

$$\begin{aligned} \Lambda_{0,m}(HAC) &= \Lambda_o(H^+) + \Lambda_o(AC^-) \\ &= (349.8 \times 10^{-4} + 49.9 \times 10^{-4}) S \cdot m^2 \cdot mol^{-1} \\ &= 399.7 \times 10^{-4} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1} \end{aligned}$$

下面是一些常见离子在水溶液的无限稀释摩尔电导率 (25°C)

阳离子	λ_{m+}^o	阴离子	λ_{m-}^o
H^+	349.82	OH^-	197.6
Na^+	50.11	Cl^-	76.34
K^+	73.52	Br^-	78.3
Mg^{2+}	53.06	SO_4^{2-}	80.0

电导分析及其应用

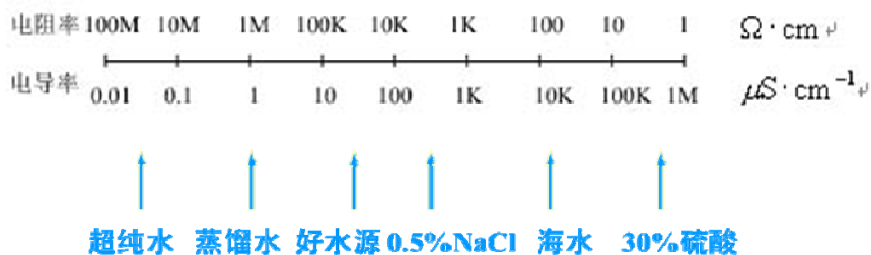
一、直接电导法的应用:

直接电导法是直接根据溶液的电导与被待离子浓度的关系进行分析的方法。

主要应用在以下几个方面:

(1) 水质纯度及土壤、海水盐度的测定:

水的纯度取决于水中可溶性电解质的含量。通过测定电导率可以鉴定水的纯度。

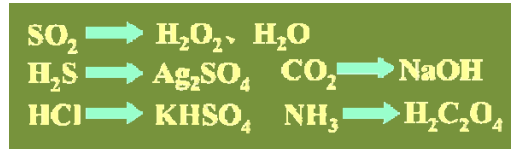


(2) 钢材中碳硫含量的测定:

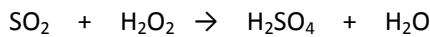
如: SO_2 被 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 氧化, 生成硫酸; CO_2 被碱液 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 吸收。结果使溶液的电导率改变, 根据电导率在吸收前后之差来确定其含量。

(3) 大气污染物测定:

由各种污染源排放的大气污染气体主要有 SO_2 、 CO 、 CO_2 及 N_xO_y 等。可利用气体吸收装置, 将这些气体通过一定的吸收液, 利用反应前后电导率的变化来间接反映气体的浓度。



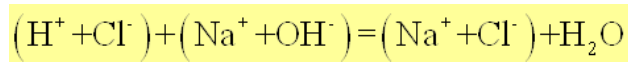
例: 大气中 SO_2 的测定, SO_2 气体用 H_2O_2 吸收, SO_2 被 H_2O_2 氧化为 H_2SO_4 后电导率增加, 由此可计算出大气中 SO_2 的含量。



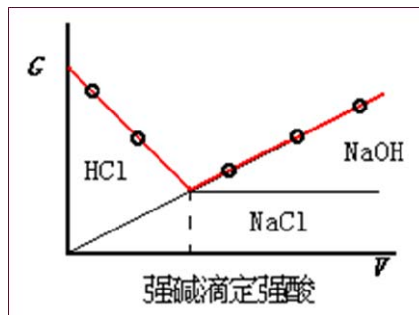
二、电导滴定法及其应用

电导滴定原理: 滴定过程溶液电导率的改变, 化学计量点出现突跃。

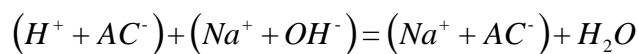
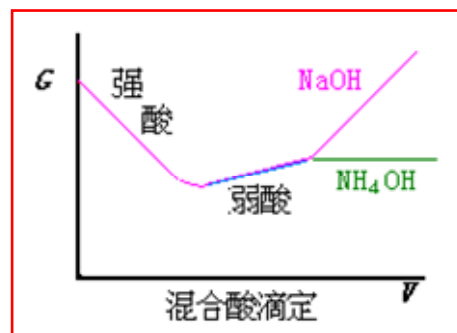
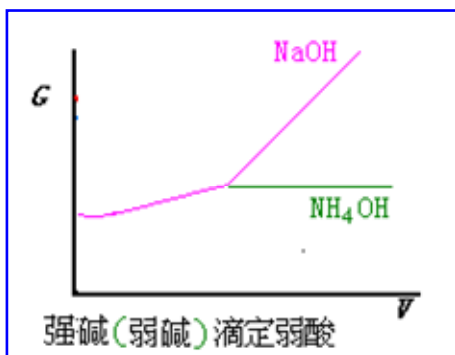
(1) 强碱滴定强酸:



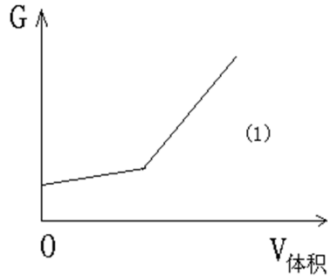
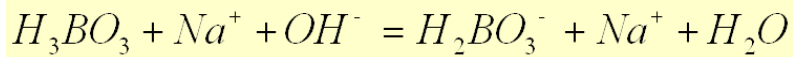
下降部分: $\text{HCl} + \text{NaCl}$ 上升部分: $\text{NaOH} + \text{NaCl}$ 摩尔电导率 $\text{H}^+ > \text{OH}^- > \text{Na}^+$



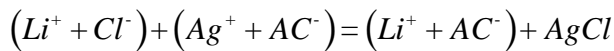
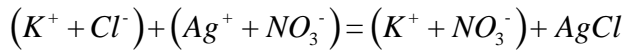
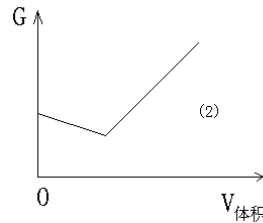
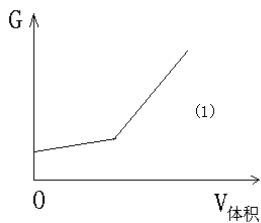
(2) 弱酸、混合酸的滴定:



例如：电导滴定法还可以测定用化学指示剂法无法直接准确测定的相当弱的酸，例如，硼酸 ($K_a=5.8 \times 10^{-10}$)。



(3) 用 KCl 滴定 $AgNO_3$; (4) 用 LiCl 滴定 $AgAc$



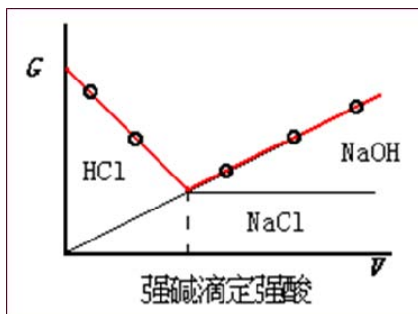
离子淌度： $K^+ > Ag^+ > Li^+$

电导滴定法一般用于酸碱滴定和沉淀滴定,但不适用于氧化还原滴定和络合滴定,因为在氧化还原或络合滴定中,往往需要加入大量其它试剂以维持和控制酸度,所以在滴定过程中溶液电导的变化就不太显著,不易确定滴定终点。

为了减小稀释效应的影响和提高方法的准确度,应使用浓度较大的滴定剂,一般是滴定剂浓度比被滴溶液浓度大 10~20 倍,被测溶液为稀溶液。

滴定终点确定的方法:

1、作 $G \sim V$ 关系图: 以两条斜率不同的直线或其延长线的交点作为滴定终点。



电导滴定法测定盐酸溶液和乙酸溶液的浓度

一、目的要求

1. 掌握电导滴定法测定盐酸和乙酸溶液浓度的原理和方法。
2. 掌握电导仪的使用方法和技术

二、实验原理

在一定温度下，电解质溶液的电导率与溶液中的离子组成和浓度有关，而滴定过程中系统的离子组成和浓度都在不断变化，因此可以利用电导率的变化来指示反应终点。电导滴定法是利用滴定终点前后电导率的变化来确定终点的滴定分析方法。该方法的主要优点是，可用于很稀溶液、有色或混浊溶液、没有合适指示剂体系的测定。电导滴定法不仅可用于酸碱反应，也可用于氧化还原反应、配位反应和沉淀反应。

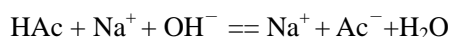
本实验采用电导滴定法测定 HCl 和 HAc 溶液的浓度。

用 NaOH 滴定 HCl 的反应为：



H^+ 和 OH^- 的电导率都很大， Na^+ 、 Cl^- 及产物 H_2O 的电导率都很小。在滴定开始前由于 H^+ 浓度很大，所以溶液的电导率很大；随着 NaOH 的加入，溶液中的 H^+ 不断与 OH^- 结合成电导率很小的 H_2O ，因此在理论终点前，溶液的电导率不断下降。当达到理论终点时溶液具有纯 NaCl 的电导率，此时电导率为最低。当过量的 NaOH 加入后，溶液中 OH^- 浓度不断增大，因此溶液的电导率随 NaOH 的加入而增大。其电导滴定曲线见图 15-1 中 1 所示，由滴定曲线的转折点即可确定滴定终点。

用 NaOH 滴定 HAc 的反应式为：



其电导滴定曲线如图 15-1 中 2 所示。HAc 的解离度不大，因而未滴定前 H^+ 和 Ac^- 的浓度较小，电导率很低；滴定刚开始时，电导率先略有下降，这是因为少量 NaOH 加入后 H^+ 与 OH^- 结合为电导率很小的 H_2O ，生成的 Ac^- 产生同离子效应使得解离度减小。随着滴定的不断进行，非电导的 HAc 浓度逐渐减小， Na^+ 、 Ac^- 浓度不断增大。故溶液的电导率由极小点不断增加至理论终点，但增加的较为缓慢。理论终点后 NaOH 过量，溶液中电导率很大的 OH^- 浓度不断增加，因此电导率迅速增加。由滴定曲线的转折点即可确定滴定终点^[1]。

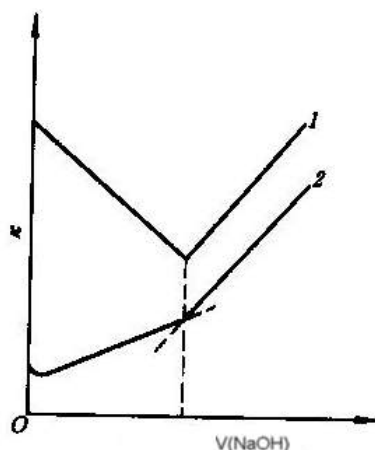


图 15—1 电导滴定曲线

1—NaOH 滴定 HCl; 2—NaOH 滴定 HAc

三、实验用品

1. 仪器

(DDS—11A 型) 电导仪 (DJS—1 型) 铂黑电极 烧杯 (200mL) 电导池
移液管 (50mL) 量筒 (50mL) 碱式滴定管 (10mL)

2. 药品

0.1000 mol · L⁻¹NaOH [2] 0.01 mol · L⁻¹HAc 0.01 mol · L⁻¹HCl

四、操作步骤

1. 装好电导池，按 (DDS—11A 型) 电导仪的使用方法开启电导仪 (参阅 19—3 电导仪)。

2. 测定

(1) 用移液管移取 50.00mL 待测 HCl 溶液于一干净 200mL 烧杯中，加入 50mL 去离子水，充分搅拌后，将电导电极插入溶液中，测此时溶液电导率，待读数稳定后记录数据。然后用滴定管加入 NaOH 标准溶液，每加 0.50mL 充分搅拌后，测定并记录溶液的电导率，当溶液电导率由减小转为开始增大后，再测 4~5 个点即可停止。

(2) 用移液管移取 50.00mL 待测 HAc 溶液于干净的 200mL 烧杯中，加入 50mL 去离子水，测定步骤与测 HCl 的电导滴定法相同，当溶液电导率由缓慢增加转为显著增加后，再测 4~5 个点即可停止。

实验完毕，用去离子水冲洗电极，将电极浸泡在去离子水中。

五、数据处理

1. 记录实验数据

NaOH 滴定 HCl 溶液

V(NaOH)/mL																	
$\kappa / \text{mS} \cdot \text{m}^{-1}$																	

NaOH 滴定 HAc 溶液

V(NaOH)/mL																	
$\kappa / \text{mS} \cdot \text{m}^{-1}$																	

2. 计算浓度

分别以 κ 对 V(NaOH)作图，求得滴定终点时所消耗 NaOH 标准溶液体积 $V_{终}$ ，计算 HCl 和 HAc 溶液的物质质量浓度。

授课日期	第 2 周	教案编号	02
课程名称	综合技能实训	专业班级	应用化工技术 商检技术
教材名称	综合技能实训讲义		
授课题目	电位滴定法标定及盐酸测定混合碱		
授课学时	2 节 (); 3 节 (); 其它 (<input checked="" type="checkbox"/>)		
课 型	理论 (); 实验 (); 见习 (); 实训 (<input checked="" type="checkbox"/>); 其它 ()		
教学目的	电位滴定原理 电位滴定实训操作流程 原始数据表设计及数据处理		
教学重点	实训操作 原始数据表设计及数据处理		
教学难点	国标学习 数据处理		
教学方法	讲授 (); 讨论 (<input checked="" type="checkbox"/>); 指导 (<input checked="" type="checkbox"/>); 示教 (<input checked="" type="checkbox"/>); 其它 ()		
电子教案	有 (<input checked="" type="checkbox"/>)	Microsoft PowerPoint (); Author ware (); 其它 (<input checked="" type="checkbox"/>)	
	无 ()		
教学资源	多媒体 (); 模型 (); 标本 (); 实物 (<input checked="" type="checkbox"/>); 音像 (<input checked="" type="checkbox"/>); 其它 (<input checked="" type="checkbox"/>)		
思 考 题	见教材		
作 业	实训操作流程设计, 原始数据表设计、数据处理		
教学后记	教学内容与工作实际对接		



中华人民共和国国家标准

GB/T 23840—2009

无机化工产品 电位滴定法通则

Inorganic chemical products—
General rules for potentiometric titration

2009-05-18 发布

2010-02-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布



GB/T 23840—2009

8.2 电极的选择(电极系统选择见附录 A)

8.2.1 酸碱滴定

酸碱滴定采用玻璃电极作指示电极,饱和甘汞电极作参比电极。对于解离常数小于 10^{-8} 的酸或碱,可采用非水溶剂,采用双盐桥甘汞电极作参比电极。

8.2.2 沉淀滴定

沉淀滴定采用银电极作指示电极,甘汞电极作参比电极或双盐桥甘汞电极(沉淀滴定的应用见附录 B)。

8.2.3 氧化还原滴定

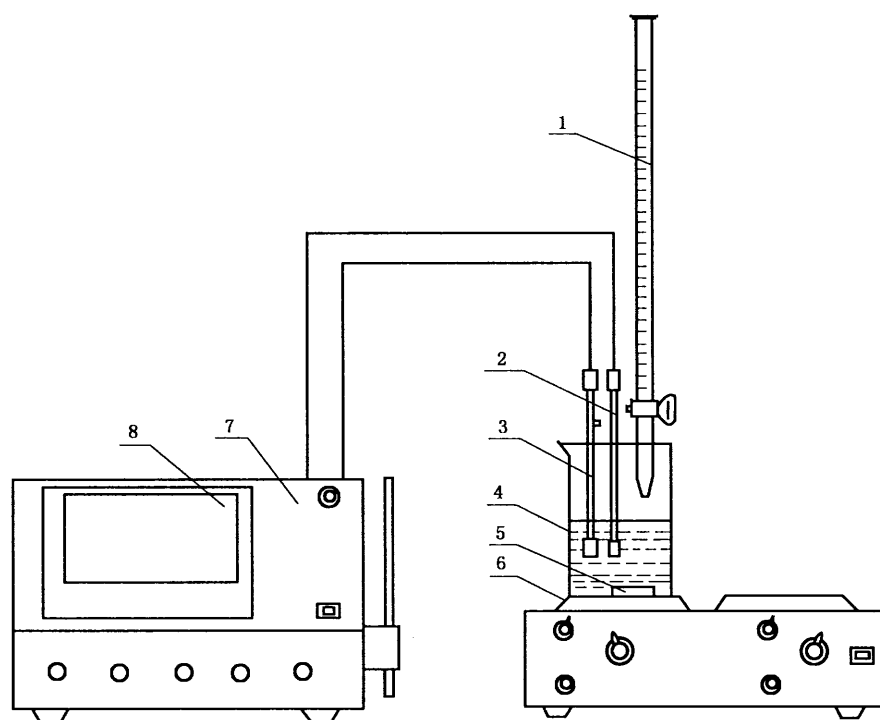
氧化还原滴定采用零类电极(如铂电极)作指示电极,甘汞电极或钨电极为参比电极(氧化还原滴定的应用见附录 C)。

8.2.4 络合滴定

络合滴定采用金属电极(如汞电极)或离子选择电极作指示电极,甘汞电极作参比电极(络合滴定法的应用见附录 D)。

8.3 测定

按图 6 所示连接仪器。



- 1——滴定管;
- 2——指示电极;
- 3——参比电极;
- 4——烧杯;
- 5——被测溶液;
- 6——电磁搅拌器;
- 7——电位计或酸度计;
- 8——显示窗。

图 6 电位滴定测定装置

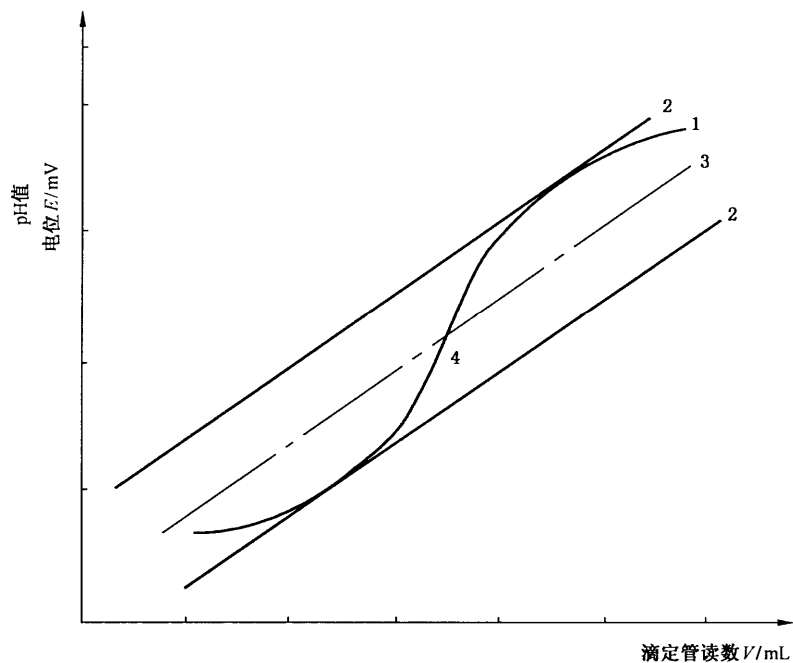
插入规定的指示电极和参比电极,开动电磁搅拌器用规定的标准滴定溶液滴定。从滴定管中滴入约为所需滴定体积的 90% 的标准滴定溶液,测量指示电极的电位或 pH 值。以后每滴加 1 mL 或适量标准滴定溶液,测量一次电位或 pH 值,化学计量点前后,应每滴加 0.1 mL 标准滴定溶液,测量一次,继续滴定至电位或 pH 值变化不大时为止。记录每次滴加标准溶液后滴定管的读数及测得的电位或 pH 值。用作图法或二级微商法确定滴定终点。

9 终点的确定

9.1 作图法

9.1.1 E-V 曲线

以指示电极的电位 $E(\text{mV})$ 或 pH 值为纵坐标,以滴定管的读数 (mL) 为横坐标绘制滴定曲线。做两条与横坐标成 45° 的滴定曲线的切线,并在两切线间作一与两切线距离相等的平行线见图 7,该线与滴定曲线的交点即为滴定终点。交点的横坐标为滴定终点时标准溶液的用量,交点的纵坐标为滴定终点时的电位或 pH 值。此方法适用于滴定曲线对称的情况。



- 1——滴定曲线;
- 2——切线;
- 3——平行等距离线;
- 4——滴定终点。

图 7 $E(\text{pH})-V$ 图

9.1.2 $\Delta E(\Delta\text{pH})/\Delta V-V$ (一级微商曲线)

以 $\Delta E(\Delta\text{pH})/\Delta V-V$ 为纵坐标,加入滴定剂的体积为横坐标作图,见图 8 $\Delta E/\Delta V-V$ 曲线的最大点所对应的体积即为滴定终点。

GB/T 23840—2009

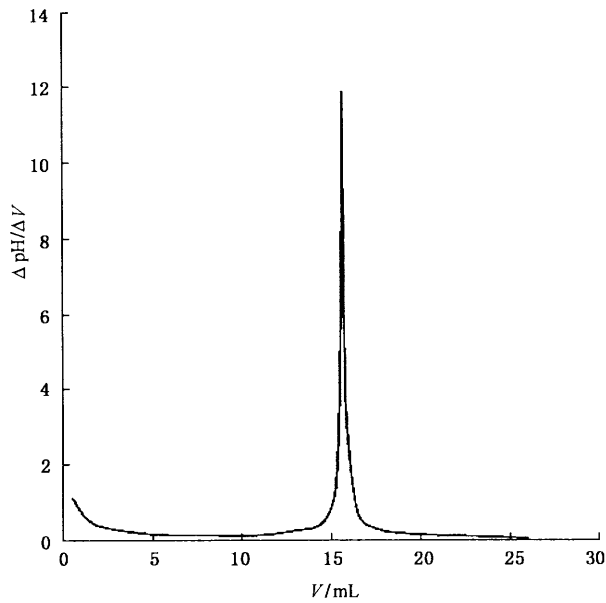


图 8 $\Delta E(\Delta\text{pH})/\Delta V$ - V 曲线图

9.1.3 $\Delta^2 E(\Delta^2\text{pH})/\Delta V^2$ - V 曲线(二级微商曲线)

以 $\Delta^2 E(\Delta^2\text{pH})/\Delta V^2$ 对 V 作图,得二级微商曲线,见图 9。在二级微商 $\Delta^2 E/\Delta V^2 = 0$ 时,所对应的体积即为滴定终点。

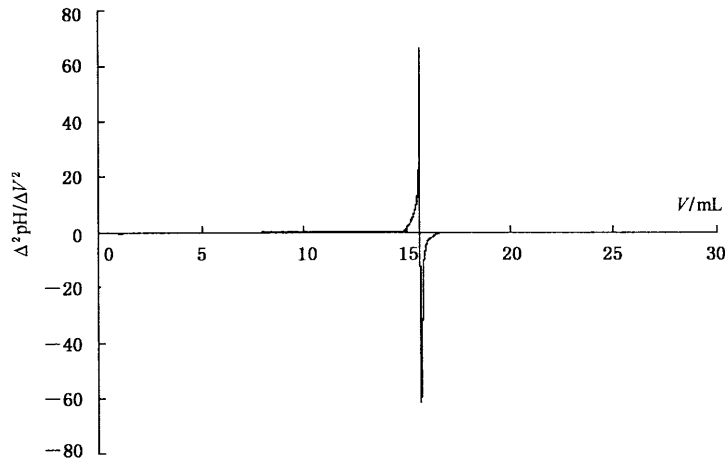


图 9 $\Delta^2 E(\Delta^2\text{pH})/\Delta V^2$ - V 曲线图

9.2 二级微商计算法

将滴定管读数 $V(\text{mL})$ 和对应的电位 $E(\text{mV})$ 或 pH 值列成表格并计算下列数值:

- a) 每次滴加标准滴定溶液的体积(ΔV)。
- b) 每次滴加标准滴定溶液引起的电位或 pH 值的变化(ΔE 或 ΔpH)。
- c) 一级微商值,即单位体积标准滴定溶液引起的电位或 pH 值的变化,数值上等于 $\Delta E/\Delta V$ 或 $\Delta\text{pH}/\Delta V$ 。
- d) 二级微商值,数值上相当于相邻的一级微商之差。
- e) 一级微商的数值最大,二级微商等于零时就是滴定终点(二级微商确定终点示例见附录 E)。
- f) 滴定终点时,标准滴定溶液的体积的数值 V_{EQ} ,数值以 mL 表示,按式(1)计算:

$$V_{\text{EQ}} = V_0 + (\Delta V \times \frac{a}{a-b}) \dots\dots\dots(1)$$

四、操作步骤

1. 装置安装

按电位滴定操作要求按装好电位滴定装置。

2. HCl 标准溶液的标定

精确称定 2.1g Na_2CO_3 基准物质于 150mL 烧杯中，加水约 80ml，放入磁力搅拌珠，置于电位滴定仪的搅拌器上，开动电磁搅拌器，将复合电极插入溶液中，记录溶液的起始 mV 数，用 HCl 标准溶液滴定，记录 HCl 标准溶液的每次加入 mL 数及对应的 mV 数，滴定至超过第一个化学计量点的 mL 数为止。平行测定 2 次及空白实验。

3. 混合碱溶液的测定

用移液管准确吸取 25mL 未知样于 150mL 烧杯中，加水约 80ml，放入磁力搅拌珠，置于电位滴定仪的搅拌器上，开动电磁搅拌器，将复合电极插入溶液中，记录溶液的起始 mV 数，用 HCl 标准溶液滴定，记录 HCl 标准溶液每次加入的 mL 数及对应的 mV 数，滴定至超过第二个化学计量点的 mL 数为止。平行测定 2 次及空白实验。

五、数据处理及结果计算

1. 作出滴定 E-V 曲线图（完成后附试卷背面）；
2. 由二级微商法确定滴定终点；
3. 计算出未知样中 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 浓度(mol/L)及测定的相对平均偏差。

数据处理表

HCl 溶液的标定			
测定次数	第一化学计量点时消耗 HCl 体积 V_{sp1} (mL)	空白实验消耗 HCl 体积 $V_{空白}$ (mL)	实际消耗 HCl 的体积 V_{HCl} (mL)
I			
II			
$V_{平均}$		-----	

混合碱溶液的测定					
测定次数	第一化学计量点消耗 HCl 体积 V_{sp1} (mL)	第二化学计量点消耗 HCl 总体积 V_{sp2} (mL)	空白实验消耗 HCl 体积 $V_{空白}$ (mL)	第一化学计量点实际消耗 HCl 体积 V_1 (mL)	第二化学计量点实际消耗 HCl 总体积 V_2 (mL)
I					
II					
$V_{平均}$			-----		

数据项	HCl 溶液浓度 (mol/L)	Na_2CO_3 含量 (mol/L)	NaHCO_3 含量 (mol/L)
测定次数			
I			
II			
算术平均值			
相对平均偏差			

计算公式(请用上表中的符号表示)

(1) $c_{HCl} =$

(2) $c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} =$

(3) $c_{\text{NaHCO}_3} =$

利用 Origin6.1 软件处理自动电位滴定实验数据

凌育赵

(仲恺农业技术学院化工系, 广东广州 510225)

【摘要】 以自动电位滴定实验为例, 利用 Origin 软件进行计算机辅助数据处理与绘图, 从而求得需要的实验参数, 可大大减少数据处理引入的误差, 而且方便快捷。

【关键词】 电位滴定; Origin 软件; 数据处理
中图分类号: TP311

文献标识码: A

Microcal Origin 是 Windows 平台下用于数据分析、工程绘图的软件。它的功能强大, 在各国科技工作者中使用较为普遍。Origin6.1 象 Word、excel 等一样, 是一个多文档界面, 它将所有工作都保存在后缀为 opj 的工程文件中, 这点与 Visual Basic 等软件非常类似。一个工程文件可以包括多个子窗口, 可以是工作表窗口、绘图窗口、函数图窗口、矩阵窗口、版面设计窗口等。一个工程文件中各窗口相互关联, 可以实现数据适时更新, 即如果工作表中数据被改动之后, 其变化能立即反应到其他各窗口, 比如绘图窗口中所绘数据点可以立即得到更新。然而, 正因为它功能强大, 其菜单界面也就较为繁复, 且当前激活的子窗口类型也较多。

作者将其应用于物理化学实验中自动电位滴定实验复杂数据处理, 在《仪器分析》实验数据处理方法中, 最为繁琐的是电位分析中的二次微商法。在处理数据时, 需进行一次微商、二次微商及体积差值的计算, 计算量较大, 容易出错, 而且还需同时作曲线上一点的切线。利用 Origin6.1 强大的计算绘图功能, 可以将计算结果绘制成图, 简化滴定实验后续过程的数据处理。该方法能动态显示电池电动势对体积关系图及其相应的数据变化, 通过打印机输出各种数据和图表。同时也克服了人工的计算粗糙, 绘图精度差, 以及输入数据错误无法及时进行修正的缺点。利用 Origin 软件强大数据处理功能以及便捷的图表生成功能, 将表格中枯燥的数据迅速便捷地生成各种直观生动的图表。

1 基本原理

电位滴定法利用被分析成分的离子浓度在到达滴定终点时发生急剧变化而引起指示电极的电势飞跃点来确定滴定的终点。在沉淀反应电位滴定实验中, 随 AgNO_3 滴定剂的不断加入, 被测物与滴定剂不断反应, 溶液 E 值不断变化, 在等量点前后, 电池电动势发生突变。由所加入的滴定剂 AgNO_3 的体积 V 和所测得的相应 E 值, 可绘制 E~V 曲线, 由曲线确定滴定终点。终点确定有三种方法: E~V 曲线法、 $\Delta E/\Delta V \sim V'$ 曲线法、 $\Delta^2 E/\Delta V^2 \sim V'$ 二级微商曲线法, 其中二级微商法准确度高。若按传统的手工计算及作图方法, 均难以避免计算繁琐、容易出错及手工绘图不易等缺点。针对以上缺陷, 笔者以 0.01000 mol/L 的 AgNO_3 滴定 20.00mL NaCl 实验为实例, 介绍在 Origin6.1 上如何实现数据的自动化处理及绘图。

2 数据处理

(1) 打开 Origin6.1, 在“New”菜单中选“Open Excel”, 在打开对话框中打开一个 Excel 文件, 在出现的“Open Excel”对话框中选“Open Excel workbook”, 即可导入一个 Excel 表, 同时菜单栏中的菜单也变为 Origin 与 Excel 相结合的菜单。Origin 内置了一些函数, 可以在文本框中输入某个函数表达式, Origin 将计算该表达式并自动将值填入该列, 瞬间得出数据结果。

在第 A、B 两列分别填入 26 个实验记录的电位

值 E 和对应的滴定液体积 V，根据所给公式 ($V_n - V_{n-1}$ 和 $E_n - E_{n-1}$) 自动算出 ΔV 和 ΔE ，填入第 D、C 列。再由这两列数值计算出 $\Delta E / \Delta V$ ，自动填入第 E 列；根据第 E 列的相邻数值相减后与 G 列数值相除，又得到 $\Delta E^2 / \Delta V^2$ ，结果输入第 H 列。具体如下：在 C 系列的 C3 单元格键入运算公式 “=B3-B2”，按回车后，用鼠标按住该单元格右下角

拖曳到本列底部，瞬间得出 C3~C27 单元格中 ΔE 系列的数据。同理在 D、E、F、G、H 系列单元的 D3、E3、F3、G4、H4 单元格中分别键入相应运算公式 “=A3-A2”、“= C3 / D3”、“= (A2+A3) / 2”、“=F4-F3”、“= (E4-E3) / G4”，用鼠标拖曳方法即可分别得出 ΔV 系列、 $\Delta E / \Delta V$ 系列、V' 系列、 $\Delta V'$ 系列、 $\Delta^2 E / \Delta V^2$ 系列的数值。至此数据处理即告完成(见表 1)。

表 1 Origin6.1 对电位滴定数据的处理结果

AgNO3 (mL)	E (mV)	ΔE (mV)	ΔV (mL)	$\Delta E / \Delta V$	V' (mL)	$\Delta V'$ (mL)	$\Delta^2 E / \Delta V^2$
0.00	95						
5.00	112	17	5	3.4	2.5		
8.00	126	14	3	4.666667	6.5	4	0.316667
10.00	138	12	2	6	9	2.5	0.533333
11.00	146	8	1	8	10.5	1.5	1.333333
12.00	157	11	1	11	11.5	1	3
12.50	164	7	0.5	14	12.25	0.75	4
12.70	167	3	0.2	15	12.6	0.35	2.857143
12.90	171	4	0.2	20	12.8	0.2	25
13.10	175	4	0.2	20	13	0.2	8.88E-13
13.30	181	6	0.2	30	13.2	0.2	50
13.50	187	6	0.2	30	13.4	0.2	1.33E-12
13.60	196	9	0.1	90	13.55	0.15	400
13.70	201	5	0.1	50	13.65	0.1	-400
13.80	202	1	0.1	10	13.75	0.1	-400
13.90	208	6	0.1	60	13.85	0.1	500
14.00	224	16	0.1	160	13.95	0.1	1000
14.10	252	28	0.1	280	14.05	0.1	1200
14.20	307	55	0.1	550	14.15	0.1	2700
14.30	339	32	0.1	320	14.25	0.1	-2300
14.40	353	14	0.1	140	14.35	0.1	-1800
14.50	360	7	0.1	70	14.45	0.1	-700
15.00	380	20	0.5	40	14.75	0.3	-100
16.00	402	22	1	22	15.5	0.75	-24
18.00	420	18	2	9	17	1.5	-8.66667
20.00	430	10	2	5	19	2	-2

(2)单击绘图工具项中“Plot”菜单中选“Line”子菜单，或直接选用绘图工具项中“/”快捷键，在出现“Selet Columns for plotting”对话框后，选 A 组数据为 A[X]轴，选 B 组数据为 B[Y]轴，然后再分别双击轴标签和图例，将相应的文字 E (mV) 及 AgNO3 (mL) 输入上去，确认后就可得到图 1 所示 14 万方数据

的 E - V 曲线图。
用相同方法，将 F、E 两项数据分别作为“Data1”中的 A[X]，B[Y]轴。在绘图工具项中“Plot”菜单中，选“Line”子菜单，出现“Selet Columns for plotting”对话框后，选 F 组数据为 F[X]轴，选 E 组数据为 E[Y]轴，确认后就可得到图 2 所示的

$\Delta E / \Delta V - V'$ 曲线图形。同理,选 F 组数据为 F[X] 轴,选 I 组数据为 E[Y]轴,确认后就可得到图 3 所示的 $(\Delta^2 E / \Delta V^2) \sim V'$ 曲线图。

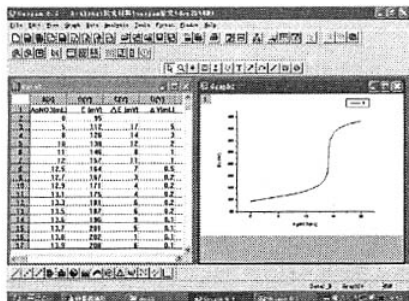


图 1 E~V 电位滴定曲线图

Fig.1 E~V potential titration curve map

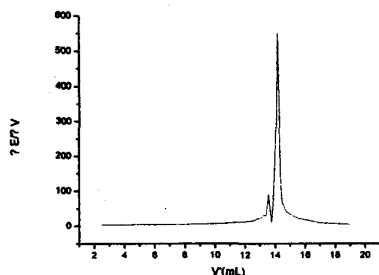


图 2 $(\Delta E / \Delta V) \sim V'$ 曲线图 (一级微商曲线)

Fig.2 $(\Delta E / \Delta V) \sim V'$ curve map (a level tiny business curve)

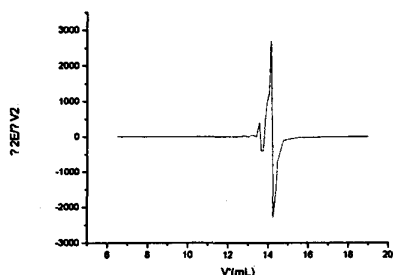


图 3 $(\Delta^2 E / \Delta V^2) \sim V'$ 曲线图 (二级微商曲线)

Fig.3 $(\Delta^2 E / \Delta V^2) \sim V'$ curve map (2 level tiny business curve)

(3) 图 3 窗口中,选“Analysis”菜单“Translate”其中一项“Vertical”,或在绘图工具项中选“十”,此时光标变成“口”形状,将曲线上任一点置于这个光标的靶心处单击一下,则在曲线上出现一个小“十”,同时图表上方出现一个对话框“Data Display”中显示“x= , y= ”,这

万方数据

就是小“十”所在点的坐标,可用鼠标来移动小“十”,则其坐标也随之变化。将鼠标“十”移至曲线交点与 X 轴的对应点,即滴定终点在二级微商等于零处,显示“x=14.1742081ml”, x=14.11742081 即为等量点,即为滴定终点。可见曲线突跃明显,二级微商法准确度高。

(4) Origin 还可以对数据进行平滑、积分、微分、平移等操作,及进行其他方式的拟合。点击 Non-linear Curve Fit,可以调出一个更复杂的界面,在其中可以选择合适的拟合函数进行非线性拟合。其内置的 LabTalk 脚本语言。可以实现工作自动化,更方便更快捷地控制 Origin,其 Layer(层面)的概念与 PhotoShop 中的类似,可以产生双 X 轴、双 Y 轴等等。综合运用这些功能就可以完成更为复杂的任务,和 Execl 相比,Origin 在数据分析计算,绘图方面更胜一筹。

3 结语

由 Origin 的强大的数据分析计算和绘图功能可以快捷准确地完成本实验的数据处理,结果精确度高,绘出的图型细致美观。如果使用手工作图,同一组数据不同的操作者处理,得到的结果很可能是不同的;即使同一个操作者在不同时间处理,结果也不会完全一致。而 Origin 软件能够准确、快速、方便地处理物化实验的数据,能够满足物化实验对数据处理的要求,用 Origin 软件处理物化实验的数据,只要方法选择合适,则得到的结果更为准确。

参考文献

[1]叶锡模等.分析化学.浙江大学出版社[M],1995(3):250-255
 [2]复旦大学.物理化学实验[M].北京:高等教育出版社,1993(2):127-131
 [3]何猛雄等. Microcal Origin 软件在物理化学实验教学中的应用[J].海南师范学院学报,2001,14(4):38-40

(下转第 179 页)

授课日期	第3周	教案编号	03
课程名称	综合技能实训	专业班级	应用化工技术 商检技术
教材名称	综合技能实训讲义		
授课题目	紫外-可见分光光度法定性定量分析		
授课学时	2节()；3节()；其它(√)		
课 型	理论()；实验()；见习()；实训(√)；其它()		
教学目的	紫外-可见分光光度法原理 紫外-可见分光光度法实训操作流程 原始数据表设计及数据处理		
教学重点	实训操作 原始数据表设计及数据处理		
教学难点	国标学习 数据处理		
教学方法	讲授()；讨论(√)；指导(√)；示教(√)；其它()		
电子教案	有(√)	Microsoft PowerPoint()；Author ware()；其它(√)	
	无()		
教学资源	多媒体()；模型()；标本()；实物(√)；音像(√)；其它(√)		
思考题	见教材		
作 业	实训操作流程设计，原始数据表设计、数据处理		
教学后记	教学内容与实际工作对接		

紫外-可见分光光度法测定未知物

一、仪器

1. 紫外可见分光光度计(UV-1800PC-DS); 配 1cm 石英比色皿 2 个(比色皿可以自带);
2. 容量瓶: 100mL10 个; 50mL10 个;
3. 吸量管: 10mL, 6 支,

二、试剂

1. **标准溶液:** 水杨酸、磺基水杨酸、1, 10—菲啰啉、苯甲酸、维生素 c、山梨酸、对羟基苯磺酸、苯磺酸钠、糖精钠
2. 未知液: 9 种标准溶液中的一种。

三、实验操作

1. 吸收池配套性检查

石英吸收池在 220nm 装蒸馏水, 以一个吸收池为参比, 调节 τ 为 100%, 测定其余吸收池的透射比, 其偏差应小于 0.5%, 可配成一套使用, 记录其余比色皿的吸光度值作为校正值。

2. 未知物的定性分析

将三种标准试剂溶液和未知液配制成约为一定浓度的溶液。以蒸馏水为参比, 于波长 200~350nm 范围内测定溶液吸光度, 并作吸收曲线。根据吸收曲线的形状确定未知物, 并从曲线上确定最大吸收波长作为定量测定时的测量波长。

3. 标准工作曲线配制

分别准确移取一定体积的标准溶液于所选用的容量瓶中, 以蒸馏水稀释至刻线, 摇匀。根据未知液吸收曲线上最大吸收波长, 以蒸馏水为参比, 测定吸光度。然后以浓度为横坐标, 以相应的吸光度为纵坐标绘制标准曲线。

4. 未知物的定量分析

确定未知液的稀释倍数, 并配制待测溶液于所选用的容量瓶中, 以蒸馏水稀释至刻线, 摇匀。根据未知液吸收曲线上最大吸收波长, 以蒸馏水为参比, 测定吸光度。根据待测溶液的吸光度, 确定未知样品的浓度。未知样要平行测定 3 次。

四、结果处理

根据未知溶液的稀释倍数, 求出未知物的含量。

计算公式: $C_0 = C_x \times n$

C_0 ——原始未知溶液浓度, $\mu\text{g/mL}$;

C_x ——查出的未知溶液浓度, $\mu\text{g/mL}$;

n ——未知溶液的稀释倍数。

紫外-可见分光光度计操作报告单

检测员_____ 检测日期_____ 实验室温度_____℃

3. 未知液的配制

稀释次数	吸取体积 (mL)	稀释后体积 (mL)	稀释倍数
1			
2			
3			
4			
5			

4. 未知物含量的测定

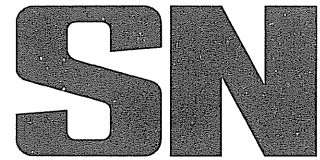
平行测定次数	1	2	3
A			
A 校正			
查得的浓度 ($\mu\text{g/mL}$)			
原始试液浓度 ($\mu\text{g/mL}$)			

计算公式：

计算过程：

定量分析结果：未知物的浓度为_____。

授课日期	第 4 周	教案编号	04
课程名称	综合技能实训	专业班级	应用化工技术 商检技术
教材名称	综合技能实训讲义		
授课题目	气相色谱法进行定性定量分析		
授课学时	2 节 (); 3 节 (); 其它 (<input checked="" type="checkbox"/>)		
课 型	理论 (); 实验 (); 见习 (); 实训 (<input checked="" type="checkbox"/>); 其它 ()		
教学目的	气相色谱法原理 气相色谱法实训操作流程 原始数据表设计及数据处理		
教学重点	实训操作 原始数据表设计及数据处理		
教学难点	国标学习 数据处理		
教学方法	讲授 (); 讨论 (<input checked="" type="checkbox"/>); 指导 (<input checked="" type="checkbox"/>); 示教 (<input checked="" type="checkbox"/>); 其它 ()		
电子教案	有 (<input checked="" type="checkbox"/>)	Microsoft PowerPoint (); Author ware (); 其它 (<input checked="" type="checkbox"/>)	
	无 ()		
教学资源	多媒体 (); 模型 (); 标本 (); 实物 (<input checked="" type="checkbox"/>); 音像 (<input checked="" type="checkbox"/>); 其它 (<input checked="" type="checkbox"/>)		
思考题	见教材		
作 业	实训操作流程设计, 原始数据表设计、数据处理		
教学后记	教学内容与工作实际对接		



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 3545—2013

出口食品中多种防腐剂的测定方法

Determination of various preservatives in foods for export

2013-03-01 发布

2013-09-16 实施

中 华 人 民 共 和 国
国 家 质 量 监 督 检 验 检 疫 总 局 发 布

出口食品中多种防腐剂的测定方法

1 范围

本标准规定了食品中丙酸、山梨酸、苯甲酸、脱氢乙酸、对羟基苯甲酸异丙酯、对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸乙酯、对羟基苯甲酸异丁酯、对羟基苯甲酸丙酯和对羟基苯甲酸丁酯多种防腐剂的气相色谱检测和制样方法。

本标准适用于盐渍辣椒、方便面、大酱、牛奶、盐渍菇、橙汁、糕点、酱油、果酒和盐渍蕨菜等食品中多种防腐剂含量的测定。

2 方法提要

试样中的防腐剂在酸性条件(使硫酸化)下用乙酸乙酯或乙腈(加入无水硫酸镁和氯化钠盐析)提取,移取部分提取液用无水硫酸镁脱水,用气相色谱法(GC)测定,外标法定量。

3 试剂和材料

除另有规定外,所用试剂均为色谱级。

- 3.1 乙腈。
- 3.2 乙酸乙酯。
- 3.3 正己烷。
- 3.4 浓硫酸:分析纯。
- 3.5 碳酸钠:分析纯。
- 3.6 氯化钠:分析纯。
- 3.7 无水硫酸镁:分析纯;650℃灼烧4h,贮于密封容器中备用。
- 3.8 硫酸水溶液:10%(体积分数)。
- 3.9 碳酸钠水溶液:0.20 g/mL。
- 3.10 防腐剂标准品:纯度大于或等于98%。详细标准物质信息参见附录A中表A.1。
- 3.11 标准储备溶液:分别准确称取适量的防腐剂标准品(4.10),用乙腈配成浓度为10 mg/mL的标准储备液。标准储备液在0℃~4℃条件下贮存。每12个月配制一次。
- 3.12 混合标准储备溶液:分别吸取适量的丙酸、山梨酸、苯甲酸、脱氢乙酸、对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸乙酯、对羟基苯甲酸丙酯、对羟基苯甲酸丁酯、对羟基苯甲酸异丙酯和对羟基苯甲酸异丁酯10种防腐剂的标准储备液用乙腈配成混合标准储备溶液,浓度为500 μg/mL。混合标准储备溶液在0℃~4℃条件下贮存,每6个月配制一次。
- 3.13 混合标准工作溶液:将混合标准储备溶液用乙腈稀释成适当浓度的标准工作液。在0℃~4℃条件下贮存。每3个月配制一次。

4 仪器与设备

- 4.1 气相色谱仪:配火焰离子化检测器(FID)。

SN/T 3545—2013

4.2 涡漩混合器。

4.3 离心机:5 000 r/min。

4.4 离心管:50 mL。

4.5 滤膜:0.45 μm ,有机相。

4.6 玻璃管:5 mL。

5 试样制备与保存

5.1 盐渍菜类(盐渍辣椒、盐渍蕨菜、盐渍菇)

取盐渍辣椒、盐渍蕨菜、盐渍菇等有代表性样品约 500 g,用捣碎机将样品加工成浆状。混匀,装入洁净的容器内,密闭并标明标记。-18 $^{\circ}\text{C}$ 以下保存。

5.2 面食类(糕点、方便面)

取糕点、方便面等有代表性样品约 500 g,用粉碎机粉碎,混匀,装入洁净的容器内,密闭并标明标记。4 $^{\circ}\text{C}$ 以下保存。

5.3 其他样品(果酒、酱油、橙汁、大酱、牛奶)

混匀,装入洁净的容器内,密闭并标明标记。4 $^{\circ}\text{C}$ 以下保存。

6 测定步骤

6.1 提取

6.1.1 果酒、酱油、橙汁:称取试样 10 g(精确到 0.1 g)于 50 mL 塑料离心管中,加入 1 mL 硫酸水溶液(3.8),加入 10 mL 乙酸乙酯,在涡旋器上涡旋 2 min。以 4 000 r/min 离心 10 min,取上清液 2 mL 转移至 5 mL 玻璃管中,加入 400 mg 无水硫酸镁,涡旋 2 min,过膜,待测。

6.1.2 盐渍辣椒、盐渍蕨菜、盐渍菇:称取试样 10 g(精确到 0.1 g)于 50 mL 塑料离心管中,加入约 5 mL 水,加入 1 mL 硫酸水溶液(3.8),加入 10 mL 乙酸乙酯,在涡旋器上涡旋 2 min。以 4 000 r/min 离心 10 min,取上清液 2 mL 转移至 5 mL 玻璃管中,加入 400 mg 无水硫酸镁,涡旋 2 min,过膜,待测。

6.1.3 大酱、糕点、方便面、牛奶:称取试样 5 g(精确到 0.1 g)于 50 mL 塑料离心管中,加水 10 mL(方便面样品加入约 20 mL 水),加入 1 mL 碳酸钠水溶液(3.9),振摇,加入 10 mL 正己烷,涡旋 2 min,以 4 000 r/min 离心 10 min,弃掉正己烷层,加入 2 mL 硫酸水溶液(3.8),加入 5 mL 乙腈,再加入约 4 g 无水硫酸镁和 1 g 氯化钠,在涡旋器上涡旋 2 min。以 4 000 r/min 离心 10 min,取上清液 2 mL 转移至 5 mL 玻璃管中,加入约 400 mg 无水硫酸镁,涡旋 2 min,过膜,待测。

6.2 测定

6.2.1 气相色谱条件

气相色谱条件如下:

a) 色谱柱:DB-FFAP 石英毛细管柱,30 m \times 0.32 mm(内径),膜厚 0.25 μm ,或相当者;

b) 色谱柱温度:70 $^{\circ}\text{C}$ $\xrightarrow{18\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 250 $^{\circ}\text{C}$ (8 min);

c) 进样口温度:240 $^{\circ}\text{C}$;

d) 检测器温度:270 $^{\circ}\text{C}$;

- e) 载气:氮气,纯度 $\geq 99.995\%$,2.0 mL/min;
- f) 空气流量:350 mL/min;
- g) 氢气流量:40 mL/min;
- h) 辅助气流量:30 mL/min;
- i) 进样量:1 μ L;
- j) 进样方式:无分流进样,0.75 min 后开阀。

6.2.2 气相色谱测定

根据样液中防腐剂含量情况,选定浓度相近的混合标准工作溶液。混合标准工作溶液和样液中防腐剂响应值均应在仪器检测线性范围内。混合标准工作溶液和样液等体积参插进样测定。标准品的色谱图参见附录 B 图 B.1。

6.3 空白试验

除不加试样外,均按上述步骤进行。

6.4 结果计算和表述

用色谱数据处理机或按式(1)计算试样中防腐剂的含量,计算结果需将空白值扣除。

$$X = \frac{A \times c \times V}{A_s \times m} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- X —— 试样中防腐剂的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- c —— 混合标准工作液中防腐剂的浓度,单位为微克每毫升(μ g/mL);
- A —— 样品溶液中防腐剂的峰面积;
- A_s —— 混合标准工作溶液中防腐剂的峰面积;
- V —— 样液最终定容体积,单位为毫升(mL);
- m —— 最终样液所代表的试样量,单位为克(g)。

注:丙酸盐以丙酸计、山梨酸盐以山梨酸计、苯甲酸盐以苯甲酸计、脱氢乙酸盐以脱氢乙酸计。

7 测定低限和回收率

7.1 测定低限

本方法的测定低限均为 2.5 mg/kg。

7.2 回收率

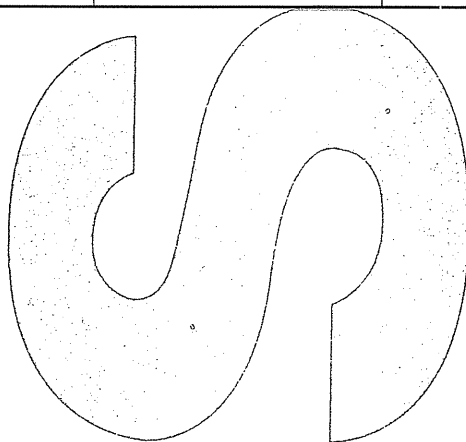
各种基质在 2.5 mg/kg、5 mg/kg、10 mg/kg 三个添加水平下,回收率范围参见附录 C 表 C.1。

SN/T 3545—2013

附录 A
(资料性附录)
标准品信息

表 A.1 防腐剂标准品信息

序号	中文通用名	英文通用名	CAS号	相对分子质量	分子式
1	丙酸	propionic acid	79-09-4	74.08	C ₃ H ₆ O ₂
2	山梨酸	sorbic acid	110-44-1	112.13	C ₆ H ₈ O ₂
3	脱氢乙酸	dehydroacetic acid	520-45-6	168.15	C ₈ H ₈ O ₄
4	苯甲酸	benzoic acid	65-85-0	122.13	C ₇ H ₆ O ₂
5	对羟基苯甲酸异丙酯	isopropylparaben	4191-73-5	180.2	C ₁₀ H ₁₂ O ₃
6	对羟基苯甲酸甲酯	methylparaben	99-76-3	152.15	C ₈ H ₈ O ₃
7	对羟基苯甲酸乙酯	ethylparaben	120-47-8	166.17	C ₉ H ₁₀ O ₃
8	对羟基苯甲酸异丁酯	isobutylparaben	4247-02-3	194.23	C ₁₁ H ₁₄ O ₃
9	对羟基苯甲酸丙酯	propylparaben	94-13-3	180.20	C ₁₀ H ₁₂ O ₃
10	对羟基苯甲酸丁酯	butylparaben	94-26-8	194.23	C ₁₁ H ₁₄ O ₃



授课日期	第 5 周	教案编号	05
课程名称	综合技能实训	专业班级	应用化工技术 商检技术
教材名称	综合技能实训讲义		
授课题目	高效液相色谱法进行定性定量分析		
授课学时	2 节 (); 3 节 (); 其它 (<input checked="" type="checkbox"/>)		
课 型	理论 (); 实验 (); 见习 (); 实训 (<input checked="" type="checkbox"/>); 其它 ()		
教学目的	高效液相色谱法原理 高效液相色谱法实训操作流程 原始数据表设计及数据处理		
教学重点	实训操作 原始数据表设计及数据处理		
教学难点	国标学习 数据处理		
教学方法	讲授 (); 讨论 (<input checked="" type="checkbox"/>); 指导 (<input checked="" type="checkbox"/>); 示教 (<input checked="" type="checkbox"/>); 其它 ()		
电子教案	有 (<input checked="" type="checkbox"/>)	Microsoft PowerPoint (); Author ware (); 其它 (<input checked="" type="checkbox"/>)	
	无 ()		
教学资源	多媒体 (); 模型 (); 标本 (); 实物 (<input checked="" type="checkbox"/>); 音像 (<input checked="" type="checkbox"/>); 其它 (<input checked="" type="checkbox"/>)		
思 考 题	见教材		
作 业	实训操作流程设计, 原始数据表设计、数据处理		
教学后记	教学内容与工作实际对接		



中华人民共和国国家标准

GB/T 23495—2009

食品中苯甲酸、山梨酸和糖精钠的测定 高效液相色谱法

Determination of benzoic acid, sorbic acid and saccharin sodium in foods—
High performance liquid chromatography method

2009-04-27 发布

2009-08-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会



食品中苯甲酸、山梨酸和糖精钠的测定 高效液相色谱法

1 范围

本标准规定了食品中苯甲酸、山梨酸和糖精钠含量的高效液相色谱测定方法。

本标准适用于食品中苯甲酸、山梨酸和糖精钠含量的测定。

本标准的检出限:对于固态食品,苯甲酸、山梨酸、糖精钠的检出限分别为 1.8 mg/kg、1.2 mg/kg、3.0 mg/kg。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用成为本标准的条文。凡是注明日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—2008,ISO 3696:1987,MOD)

3 原理

不同样品经提取后,将提取液过滤,经反相高效液相色谱分离测定,根据保留时间定性,外标峰面积定量。

4 试剂和材料

除另有说明外,所用试剂均为分析纯,实验用水符合 GB/T 6682 要求。

4.1 甲醇:色谱纯。

4.2 乙酸铵溶液:称取 1.54 g 乙酸铵,加水溶解并稀释至 1 000 mL,经微孔滤膜(4.10)过滤。

4.3 亚铁氰化钾溶液:称取 106 g 亚铁氰化钾 $[K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O]$ 加水至 1 000 mL。

4.4 乙酸锌溶液:称取 220 g 乙酸锌 $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$ 溶于少量水中,加入 30 mL 冰乙酸,加水稀释至 1 000 mL。

4.5 氨水(1+1):氨水与水等体积混合。

4.6 正己烷。

4.7 pH4.4 乙酸盐缓冲溶液:

a) 乙酸钠溶液:称取 6.80 g 乙酸钠 $(CH_3COONa \cdot 3H_2O)$,用水溶解后定容至 1 000 mL。

b) 乙酸溶液:取 4.3 mL 冰乙酸,用水稀释至 1 000 mL。

将上述两种溶液按体积比 37:63 混合,即得 pH4.4 乙酸盐缓冲溶液。

4.8 pH7.2 磷酸盐缓冲溶液:

a) 称取 23.88 g 磷酸氢二钠 $(Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O)$,用水溶解后定容至 1 000 mL。

b) 称取 9.07 g 磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) ,用水溶解后定容至 1 000 mL。

将上述两种磷酸盐溶液按体积比 7:3 混合,即得 pH7.2 磷酸盐缓冲溶液。

4.9 标准溶液的配制:

a) 苯甲酸标准储备液:准确称取 0.236 0 g 苯甲酸钠,加水溶解并定容至 200 mL。此溶液每毫升相当于含苯甲酸 1.00 mg。

GB/T 23495—2009

- b) 山梨酸标准储备液:准确称取 0.268 0 g 山梨酸钾,加水溶解并定容至 200 mL。此溶液每毫升相当于含山梨酸 1.00 mg。
- c) 糖精钠标准储备液:准确称取 0.170 2 g 糖精钠($C_6H_4CONaSO_2$)(120 °C 烘干 4 h),加水溶解并定容至 200 mL。此溶液中糖精钠的含量为 1.00 mg/mL。
- d) 混合标准使用液:分别准确吸取不同体积苯甲酸、山梨酸和糖精钠标准储备溶液,将其稀释成苯甲酸、山梨酸和糖精钠含量分别为 0.000 mg/mL、0.020 mg/mL、0.040 mg/mL、0.080 mg/mL、0.160 mg/mL、0.320 mg/mL 的混合标准使用液。

4.10 微孔滤膜:0.45 μ m,水相。

5 仪器与设备

- 5.1 高效液相色谱仪:配有紫外检测器。
- 5.2 离心机:转速不低于 4 000 r/min。
- 5.3 超声波水浴振荡器。
- 5.4 食品粉碎机。
- 5.5 旋涡混合器。
- 5.6 pH 计。
- 5.7 天平:分度值为 0.01 g 和 0.1 mg。

6 分析步骤

6.1 样品处理

6.1.1 液体样品

6.1.1.1 碳酸饮料、果酒、葡萄酒等液体样品:称取 10 g 样品(精确至 0.001 g)(如含有乙醇需水浴加热除去乙醇后再用水定容至原体积)于 25 mL 容量瓶中,用氨水(1+1)(4.5)调节 pH 至近中性,用水定容至刻度,混匀,经微孔滤膜(4.10)过滤,滤液待上机分析。

6.1.1.2 乳饮料、植物蛋白饮料等含蛋白质较多的样品:称取 10 g 样品(精确至 0.001 g)于 25 mL 容量瓶中,加入 2 mL 亚铁氰化钾溶液(4.3),摇匀,再加入 2 mL 乙酸锌溶液(4.4)摇匀,以沉淀蛋白质,加水定容至刻度,4 000 r/min 离心 10 min,取上清液,经微孔滤膜过滤,滤液待上机分析。

6.1.2 半固体样品

6.1.2.1 含有胶基的果冻样品:称取 0.5 g~1 g 样品(精确至 0.001 g),加水适量,转移至 25 mL 容量瓶中,再加水至约 20 mL,置 60 °C~70 °C 水浴中加热片刻,加塞,剧烈振摇使其分散均匀后,加氨水(1+1)(4.5)调节 pH 至近中性,加塞,剧烈振摇,使样品在水中分散均匀,置 60 °C~70 °C 水浴锅中加热 30 min,取出后趁热超声 5 min,冷却后用水定容至刻度,用微孔滤膜(4.10)过滤,滤液待上机分析。

6.1.2.2 油脂、奶油类样品:称取 2 g~3 g 样品(精确至 0.001 g)于 50 mL 具塞离心管中,加入 10 mL 正己烷(4.6),用旋涡混合器使其充分溶解,4 000 r/min 离心 3 min,吸出正己烷提取液转移至 250 mL 分液漏斗中,再向 50 mL 具塞离心管中加入 10 mL 正己烷重复上述步骤,合并正己烷提取液于 250 mL 分液漏斗中。于分液漏斗中加入 20 mL pH4.4 乙酸盐缓冲溶液(4.7)加塞后剧烈振摇分液漏斗约 30 s,静置分层后,将水层转移至 50 mL 容量瓶中,再加入 20 mL pH4.4 乙酸盐缓冲溶液,重复上述步骤,合并水层并用乙酸盐缓冲溶液定容至刻度,经微孔滤膜(4.10)过滤,滤液待上机分析。

6.1.3 固体样品

6.1.3.1 肉制品、饼干、糕点:称取粉碎均匀样品 2 g~3 g(精确至 0.001 g)于小烧杯中,用 20 mL 水分数次清洗小烧杯将样品移入 25 mL 容量瓶中,超声振荡提取 5 min,取出后加 2 mL 亚铁氰化钾溶液(4.3),摇匀,再加入 2 mL 乙酸锌溶液(4.4),摇匀,用水定容至刻度。移入离心管中,4 000 r/min 离心 5 min,吸出上清液,用微孔滤膜(4.10)过滤,滤液待上机分析。

6.1.3.2 油脂含量高的火锅底料、调料等样品：称取样品 2 g~3 g(精确至 0.001 g)于 50 mL 具塞离心管中，加入 10 mL 磷酸盐缓冲液(4.8)，用旋涡混合器充分混合，然后于 4 000 r/min 离心 5 min，小心吸出水层转移到 25 mL 容量瓶中，再加入 10 mL 磷酸盐缓冲液于具塞离心管中，重复上述步骤，合并两次水层液，用磷酸盐缓冲液定容至刻度，混匀，用微孔滤膜(4.10)过滤，滤液待上机分析。

6.1.3.3 凝胶糖果、胶基糖果：按半固体样品 6.1.2.1 含有胶基的果冻样品处理。

6.2 色谱条件

- a) 色谱柱：C₁₈柱，250 mm×4.6 mm，5 μm，或性能相当者；
- b) 流动相：甲醇(4.1)+乙酸铵溶液(4.2)(5+95)；
- c) 流速：1 mL/min；
- d) 检测波长：230 nm；
- e) 进样量：10 μL。

6.3 测定

取处理液和混合标准使用液各 10 μL 注入高效液相色谱仪进行分离，以其标准溶液峰的保留时间为依据定性，以其峰面积求出样液中被测物质含量，供计算(苯甲酸、山梨酸和糖精钠同时测定的谱图参见附录 A)。

7 结果计算

样品中苯甲酸、山梨酸和糖精钠的含量按式(1)计算：

$$X = \frac{c \times V \times 1\,000}{m \times 1\,000} \dots\dots\dots(1)$$

式中：

- X——样品中待测组分含量，单位为克每千克(g/kg)；
- c——由标准曲线得出的样液中待测物的浓度，单位为毫克每毫升(mg/mL)；
- V——样品定容体积，单位为毫升(mL)；
- m——样品质量，单位为克(g)。

计算结果保留两位有效数字。

8 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10%。

GB/T 23495—2009

附录 A
(资料性附录)

苯甲酸、山梨酸和糖精钠的高效液相色谱图

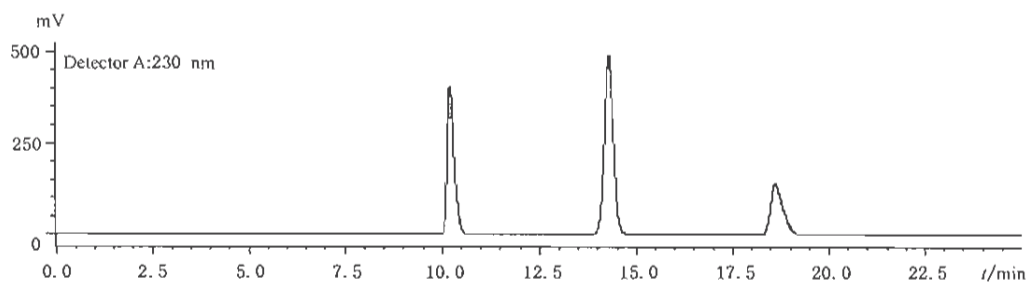


图 A.1 苯甲酸、山梨酸和糖精钠的高效液相色谱图



GB/T 23495-2009

版权专有 侵权必究

*

书号: 155066 · 1-37624

定价: 14.00 元

授课日期	第 6 周	教案编号	06
课程名称	综合技能实训	专业班级	应用化工技术 商检技术
教材名称	综合技能实训讲义		
授课题目	原子吸收分光光度法进行定量分析		
授课学时	2 节 (); 3 节 (); 其它 (<input checked="" type="checkbox"/>)		
课 型	理论 (); 实验 (); 见习 (); 实训 (<input checked="" type="checkbox"/>); 其它 ()		
教学目的	原子吸收分光光度法原理 原子吸收分光光度法实训操作流程 原始数据表设计及数据处理		
教学重点	实训操作 原始数据表设计及数据处理		
教学难点	国标学习 数据处理		
教学方法	讲授 (); 讨论 (<input checked="" type="checkbox"/>); 指导 (<input checked="" type="checkbox"/>); 示教 (<input checked="" type="checkbox"/>); 其它 ()		
电子教案	有 (<input checked="" type="checkbox"/>)	Microsoft PowerPoint (); Author ware (); 其它 (<input checked="" type="checkbox"/>)	
	无 ()		
教学资源	多媒体 (); 模型 (); 标本 (); 实物 (<input checked="" type="checkbox"/>); 音像 (<input checked="" type="checkbox"/>); 其它 (<input checked="" type="checkbox"/>)		
思考题	见教材		
作 业	实训操作流程设计, 原始数据表设计、数据处理		
教学后记	教学内容与工作实际对接		



中华人民共和国国家标准

GB 5413.21—2010

食品安全国家标准

婴幼儿食品和乳品中钙、铁、锌、钠、钾、 镁、铜和锰的测定

National food safety standard

Determination of calcium, iron, zinc, sodium, potassium, magnesium, copper and manganese in foods for infants and young children, milk and milk products

2010-03-26 发布

2010-06-01 实施

中华人民共和国卫生部 发布

食品安全国家标准

婴幼儿食品和乳品中钙、铁、锌、钠、钾、镁、铜和锰的测定

1 范围

本标准规定了婴幼儿食品和乳品中钾、钠、钙、镁、锌、铁、铜和锰的测定方法。

本标准适用于婴幼儿食品和乳品中钾、钠、钙、镁、锌、铁、铜和锰的测定。

2 规范性引用文件

本标准中引用的文件对于本标准的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本标准。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

第一法 火焰原子吸收分光光度法

3 原理

试样经干法灰化，分解有机质后，加酸使灰分中的无机离子全部溶解，直接吸入空气—乙炔火焰中原子化，并在光路中分别测定钙、铁、锌、钠、钾、镁、铜和锰原子对特定波长谱线的吸收。测定钙、镁时，需用镧作释放剂，以消除磷酸干扰。

4 试剂和材料

除非另有规定，本方法所用试剂均为优级纯，水为 GB/T 6682 规定的二级水。

4.1 盐酸。

4.2 硝酸（ HNO_3 ）。

4.3 氧化镧（ La_2O_3 ）。

4.4 氯化钾：分子量74.55，光谱纯。

4.5 氯化钠：分子量58.44，光谱纯。

4.6 碳酸钙：分子量100.05，光谱纯。

4.7 纯镁：光谱纯。

4.8 纯锌：光谱纯。

4.9 铁粉：光谱纯。

4.10 金属铜：光谱纯。

4.11 金属锰：光谱纯。

4.12 盐酸 A（2%）：取 2mL 盐酸（4.1），用水稀释至 100 mL。

4.13 盐酸 B (20%)：取 20 mL 盐酸 (4.1)，用水稀释至 100 mL。

4.14 硝酸溶液 (50%)：取 50 mL 硝酸 (4.2)，用水稀释至 100 mL。

4.15 镧溶液 (50 g/L)：称取 29.32 g 氧化镧 (4.3)，用 25 mL 去离子水湿润后，缓慢添加 125 mL 盐酸 (4.1) 使氧化镧溶解后，用去离子水稀释至 500 mL。

4.16 钾标准溶液 (1000 μg/mL)：称取干燥的氯化钾 (4.4) 1.9067 g，用盐酸 A (4.12) 溶解，并定容于 1000 mL 容量瓶中。

可以直接购买该元素的有证国家标准物质作为标准溶液。

4.17 钠标准溶液 (1000 μg/mL)：称取干燥的氯化钠 (4.5) 2.5420 g，用盐酸 A (4.12) 溶解，并定容于 1000 mL 容量瓶中。

可以直接购买该元素的有证国家标准物质作为标准溶液。

4.18 钙标准溶液 (1000 μg/mL)：称取干燥的碳酸钙 (4.6) 2.4963 g，用盐酸 B (4.13) 100 mL 溶解，并用水定容于 1000 mL 容量瓶中。

可以直接购买该元素的有证国家标准物质作为标准溶液。

4.19 镁标准溶液 (1000 μg/mL)：称取纯镁 (4.7) 1.0000 g，用硝酸 (4.14) 40 mL 溶解，并用水定容于 1000 mL 容量瓶中。

可以直接购买该元素的有证国家标准物质作为标准溶液。

4.20 锌标准溶液 (1000 μg/mL)：称取金属锌 (4.8) 1.0000 g，用硝酸 (4.14) 40 mL 溶解，并用水定容于 1000 mL 容量瓶中。

可以直接购买该元素的有证国家标准物质作为标准溶液。

4.21 铁标准溶液 (1000 μg/mL)：称取金属铁粉 (4.9) 1.0000 g，用硝酸 (4.14) 40 mL 溶解，并用水定容于 1000 mL 容量瓶中。

可以直接购买该元素的有证国家标准物质作为标准溶液。

4.22 铜标准溶液 (1000 μg/mL)：称取金属铜 (4.10) 1.0000 g，用硝酸 (4.14) 40 mL 溶解，并用水定容于 1000 mL 容量瓶中。

可以直接购买该元素的有证国家标准物质作为标准溶液。

4.23 锰标准溶液 (1000 μg/mL)：称取金属锰 (4.11) 1.0000 g，用硝酸 (4.14) 40 mL 溶解，并用水定容于 1000 mL 容量瓶中。

可以直接购买该元素的有证国家标准物质作为标准溶液。

4.24 各元素的标准储备液

钙、铁、锌、钠、钾、镁标准储备液：分别准确吸取钙标准溶液 (4.18) 10.0 mL、铁标准溶液 (4.21) 10.0 mL、锌标准溶液 (4.20) 10.0 mL、钠标准溶液 (4.17) 5.0 mL、钾标准溶液 (4.16) 10.0 mL、镁标准溶液 (4.19) 1.0 mL，用盐酸 A (4.12) 分别定容到 100 mL 石英容量瓶中，得到上述各元素的标准储备液。质量浓度分别为：钙、铁、锌、钾：100.0 μg/mL；钠：50.0 μg/mL；镁：10.0 μg/mL。

锰、铜标准储备液：准确吸取锰标准溶液（4.23）10.0 mL，用盐酸 A（4.12）定容到 100 mL，再从定容后溶液中准确吸取 4.0 mL，用盐酸 A（4.12）定容到 100 mL，得到锰标准储备液。准确吸取铜标准溶液（4.22）10.0 mL，用盐酸 A（4.12）定容到 100 mL，再从定容后溶液中准确吸取 6.0 mL，用盐酸 A（4.12）定容到 100 mL，得到铜标准储备液。质量浓度分别为：锰：4.0 μg/mL；铜：6.0 μg/mL。

5 仪器和设备

- 5.1 原子吸收分光光度计。
- 5.2 钙、铁、锌、钠、钾、镁、铜、锰空心阴极灯。
- 5.3 分析用钢瓶乙炔气和空气压缩机。
- 5.4 石英坩埚或瓷坩埚。
- 5.5 马弗炉。
- 5.6 天平：感量为 0.1 mg。

6 分析步骤

6.1 试样处理

称取混合均匀的固体试样约 5 g 或液体试样约 15 g（精确到 0.0001 g）于坩埚（5.4）中，在电炉上微火炭化至不再冒烟，再移入马弗炉（5.5）中，490 °C±5 °C 灰化约 5 h。如果有黑色炭粒，冷却后，则滴加少许硝酸溶液（4.14）湿润。在电炉上小火蒸干后，再移入 490 °C 高温炉中继续灰化成白色灰烬。冷却至室温后取出，加入 5 mL 盐酸 B（4.13），在电炉上加热使灰烬充分溶解。冷却至室温后，移入 50 mL 容量瓶中，用水定容，同时处理至少两个空白试样。

6.2 试样待测液的制备

6.2.1 钙、镁待测液

从 50 mL 的试液（6.1）中准确吸取 1.0 mL 到 100 mL 容量瓶中，加 2.0 mL 镧溶液（4.15），用水定容。同样方法处理空白试液。

6.2.2 钠待测液

从 50 mL 的试液（6.1）中准确吸取 1.0 mL 到 100 mL 容量瓶中，用盐酸 A（4.12）定容。同样方法处理空白试液。

6.2.3 钾待测液

从 50 mL 的试液（6.1）中准确吸取 0.5 mL 到 100 mL 容量瓶中，用盐酸 A（4.12）定容。同样方法处理空白试液。

6.2.4 铁、锌、锰、铜待测液

用 50 mL 的试液（6.1）直接上机测定。同时测定空白试液（6.1）。

6.2.5 为保证试样待测试液浓度在标准曲线线性范围内，可以适当调整试液定容体积和稀释倍数。

6.3 测定

6.3.1 标准曲线的制备

6.3.1.1 标准系列使用液的配制

按表 1 给出的体积分别准确吸取各元素的标准储备液于 100 mL 容量瓶中，配制铁、锌、钠、钾、

锰、铜使用液，用盐酸 A（4.12）定容。配制钙镁使用液时，在准确吸取标准储备液的同时吸取 2.0 mL 镧溶液（4.15）于各容量瓶，用水定容。此为各元素不同浓度的标准使用液，其质量浓度见表 2。

表 1 配制标准系列使用液所吸取各元素标准储备液的体积

序号	K (mL)	Ca (mL)	Na (mL)	Mg (mL)	Zn (mL)	Fe (mL)	Cu (mL)	Mn (mL)
1	1.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
2	2.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
3	3.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
4	4.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
5	5.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0

表 2 各元素标准系列使用液浓度

序号	K (μg/mL)	Ca (μg/mL)	Na (μg/mL)	Mg (μg/mL)	Zn (μg/mL)	Fe (μg/mL)	Cu (μg/mL)	Mn (μg/mL)
1	1.0	2.0	1.0	0.2	2.0	2.0	0.12	0.08
2	2.0	4.0	2.0	0.4	4.0	4.0	0.24	0.16
3	3.0	6.0	3.0	0.6	6.0	6.0	0.36	0.24
4	4.0	8.0	4.0	0.8	8.0	8.0	0.48	0.32
5	5.0	10.0	5.0	1.0	10.0	10.0	0.60	0.40

6.3.1.2 标准曲线的绘制

按照仪器说明书将仪器工作条件调整到测定各元素的^{最佳状态}，选用灵敏吸收线 K 766.5 nm、Ca 422.7 nm、Na 589.0 nm、Mg 285.2 nm、Fe 248.3 nm、Cu 324.8 nm、Mn 279.5 nm、Zn 213.9 nm 将仪器调整好预热后，测定铁、锌、钠、钾、铜、锰时用毛细管吸喷盐酸 A（4.12）调零。测定钙镁时先吸取镧溶液（4.15）2.0 mL，用水定容到 100 mL，并用毛细管吸喷该溶液调零。分别测定各元素标准工作液的吸光度。以标准系列使用液浓度为横坐标，对应的吸光度为纵坐标绘制标准曲线。

6.3.2 试样待测液的测定

调整好仪器^{最佳状态}，测铁、锌、钠、钾、铜、锰用盐酸 A（4.12）调零，测钙、镁先时，先吸取镧溶液（4.15）2.0 mL，用水定容到 100 mL，并用该溶液调零。分别吸喷试样待测液的吸光度及空白试液的吸光度。查标准曲线得对应的质量浓度。

7 分析结果的表述

试样中钙、镁、钠、钾、铁、锌的含量按式（1）计算：

$$X = \frac{(c_1 - c_2) \times V \times f}{m \times 1000} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

式中：

X——试样中各元素的含量，单位为毫克每百克（mg/100 g）；

c₁——测定液中元素的浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

c₂——测定空白液中元素的浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

V——样液体积，单位为毫升（mL）；

f——样液稀释倍数；

m——试样的质量，单位为克（g）。

试样中锰、铜的含量按式（2）计算：

$$X = \frac{(c_1 - c_2) \times V \times f}{m} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

式中：

X——试样中各元素的含量，单位为微克每百克（ $\mu\text{g}/100\text{ g}$ ）；

c_1 ——测定液中元素的浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）；

c_2 ——测定空白液中元素的浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）；

V——样液体积，单位为毫升（mL）；

f——样液稀释倍数；

m——试样的质量，单位为克（g）。

以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示，钙、镁、钠、钾、锰、铜、铁、锌结果保留三位有效数字。

8 精密度

在重复性条件下获得两次独立测定结果的绝对差值，钙、镁、钠、钾、铁、锌不得超过算术平均值的 10%；铜和锰不得超过算术平均值的 15%。

第二法 电感耦合等离子体原子发射光谱测定方法

9 原理

试样经干法灰化消解，稀释至合适体积后用电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定，外标法定量。

10 试剂和材料

除非另有规定，本方法所用试剂均为优级纯，水为GB/T 6682规定的一级水。

10.1 盐酸。

10.2 硝酸(HNO_3)。

10.3 硝酸溶液（50%）：取 50 mL 硝酸（10.2），用水稀释至 100 mL。

10.4 盐酸 A（4%）：取 4 mL 盐酸（10.1），用水稀释至 100 mL。

10.5 盐酸 B（40%）：取 40 mL 盐酸（10.1），用水稀释至 100 mL。

10.6 8 种元素标准储备溶液：单元素标准储备溶液可按 GB/T 602 方法配制，也可使用有证国家标准物质，其质量浓度为 1.0 mg/mL(或 0.5 mg/mL)。

11 仪器和设备

11.1 电感耦合等离子体原子发射光谱仪。

11.2 天平：感量为 1 mg。

11.3 马弗炉。

11.4 电炉：1 kW~2 kW。

11.5 瓷坩埚。

附件

RoHS 测试流程图

- 1) 分析人员: 汪丹 / 余晓璐
- 2) 项目负责人: 余奕东 / 杨伟兴
- 3) 样品按照下述流程被完全消解(六价铬和多溴联苯/多溴二苯醚测试除外)。

