



饮料检验 及数据处理

刘铁钢 赵志新 赵凤兰 编著

YINLIAO
JIANYAN JI SHUJU CHULI



中国计量出版社
CHINA METROLOGY PUBLISHING HOUSE

饮料检验及数据处理

刘铁钢 赵志新 赵凤兰 编著

中国计量出版社

图书在版编目(CIP)数据

饮料检验及数据处理/刘铁钢,赵志新,赵凤兰编著. —北京:中国计量出版社,2006. 11
ISBN 7-5026-2543-7

I. 饮… II. ①刘… ②赵… ③赵… III. 饮料—食品检验—数据处理 IV. TS272.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 130536 号

内 容 提 要

本书全面介绍了饮料检验的化学分析方法、仪器分析技术、饮料检验分析数据的处理方法、饮料中某些营养成分和生物活性物质的检验方法;同时在附表中给出了饮料检验常用数据表,以方便读者查阅和使用。

书中介绍的分析检验方法均引自现行国家标准或行业标准,全书内容全面、结构合理、针对性强,可供饮料质量管理和检验工作人员学习使用,也可供相关专业教师和学生参考使用。

中国计量出版社出版

北京和平里西街甲 2 号

邮政编码 100013

电话(010)64275360

<http://www.zgjl.com.cn>

北京市媛明印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

版权所有 不得翻印

*

787 mm × 1092 mm 16 开本 印张 23.25 字数 565 千字

2006 年 11 月第 1 版 2006 年 11 月第 1 次印刷

*

印数:1—2 000 定价:58.00 元

前 言

饮料是人们日常生活中不可或缺的食品,饮料的质量和消费者的身体健康及生命安全息息相关。当今饮料的品种不断丰富,为了更好地确保饮料质量,一些新的分析方法和分析技术被应用到饮料检验工作中。为了适应分析检验专业技术人员知识更新的需要,我们编写了这本《饮料检验及数据处理》。

本书全面介绍了饮料检验的化学分析方法和仪器分析技术;针对饮料检验和数据处理中可能出现的问题,重点讲解了饮料检验分析数据的处理方法;为了全面评价饮料的营养质量和卫生质量,介绍了饮料中某些营养成分和生物活性物质的检验方法;同时,在附表中给出了饮料检验常用数据表,方便专业人员使用。

书中介绍的分析检验方法均引自现行国家标准或行业标准中规定的标准方法,并对一些有可能在近期引入饮料检验标准的技术和方法进行了介绍。本书和中国计量出版社2006年出版的《饮料质量检验》可作为一套完整的饮料分析检验的专著使用,又分别形成各自的体系,以适应不同对象的要求,可按需要选用。

本书在编写过程中,得到北京市饮料及食品添加剂质量监督检验站全体工作人员、北京工业大学经济与管理学院工商管理商品学专业及北京工业大学通州分校商品检验专业师生的大力支持和热情帮助;本书部分内容引自书后所列文献;中国计量出版社的李保忠编辑等工作人员对书稿进行审校和加工,付出了辛勤的劳动。在此谨

向帮助过我们的师生,出版社工作人员及本书所引用参考文献的编著者们表示衷心的感谢。

限于我们的学识和水平,本书的缺点和错误在所难免,恳请读者批评指正。

编 者

2006 年 8 月于北京工业大学

目 录

第一章 饮料检验化学分析方法	(1)
第一节 滴定分析法	(2)
一、滴定分析概述	(2)
二、滴定分析方法	(9)
第二节 称量分析法	(41)
第二章 饮料检验仪器分析技术	(43)
第一节 光学分析法	(43)
一、光学分析法原理	(43)
二、光学分析方法	(47)
第二节 电化学分析法	(77)
一、电位分析法原理及仪器	(77)
二、示波极谱法原理及仪器简介	(85)
第三节 色谱分析方法	(87)
一、色谱分析法原理	(87)
二、色谱分析方法	(100)

三、高效毛细管电泳法原理及仪器	(186)
第四节 生物分析方法	(195)
一、酶联免疫吸附方法(ELISA)介绍	(195)
二、其他生物分析方法	(200)
第三章 饮料检验分析数据的处理	(210)
第一节 统计基础知识	(210)
第二节 误差的基本知识	(219)
一、误差的定义	(220)
二、误差的来源	(221)
三、误差的分类	(222)
第三节 分析测量数据的参数估计	(224)
第四节 分析测量数据的统计假设检验	(225)
第五节 分析检验方法的技术参数及数据处理	(229)
一、分析检验方法的技术参数	(229)
二、有效数字、数值修约和可疑值的处理方法	(233)
第六节 测量不确定度	(237)
一、测量不确定度的定义	(237)
二、不确定度的传播	(240)
三、不确定度的估算过程	(241)
四、测定不确定度实例	(250)
第四章 饮料中某些营养成分和生物活性物质的检验	(257)
第一节 营养成分的测定	(257)
一、饮料中还原糖的测定	(257)
二、饮料中总糖的测定	(270)

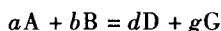
三、维生素 A 和维生素 E 的测定	(272)
四、维生素 K 的测定	(278)
五、胡萝卜素的测定	(281)
六、类胡萝卜素的测定	(286)
七、维生素 B ₆ 的测定	(288)
八、维生素烟酸的测定	(290)
九、维生素 B ₁ 、维生素 B ₆ 、烟酸、烟酰胺的同时测定	(295)
十、饮料中总抗坏血酸的测定	(297)
十一、食品中磷的测定	(301)
十二、食品中有机酸的测定	(305)
第二节 食品添加剂的测定	(307)
一、安赛蜜的测定	(307)
二、诱惑红的检测	(309)
第三节 生物活性物质的测定	(312)
一、N-亚硝基类化合物的测定	(312)
二、多环芳烃类化合物的测定	(316)
三、多氯联苯类及二恶英类化学物的测定	(321)
四、氯丙醇类化合物的危害及监测方法	(323)
五、己基雌酚的测定	(327)
附表 饮料分析常用数据表	(330)
附表 1 化学元素相对原子质量	(330)
附表 2 标准正态分布表	(333)
附表 3 t 分布临界值表	(335)
附表 4 F 分布表	(338)
附表 5 弱酸弱碱电离常数	(344)
附表 6 金属络合物的稳定常数	(346)

附表 7 金属离子的 $\lg\alpha_{M(OH)}$ 值	(348)
附表 8 标准电极电位表	(349)
附表 9 某些氧化还原电对的条件电位(φ°)	(352)
附表 10 微溶化合物的溶度积	(353)
附表 11 化合物的相对分子质量表	(355)
附表 12 指数加减法表	(360)
参考文献	(362)

第一章 饮料检验化学分析方法

化学分析方法是依据化学反应进行试样中物质组成测定的方法。以称量物质的质量为计量基础的化学分析方法称为称量分析法或重量分析法;以测量物质的体积为计量基础的化学分析方法称为滴定分析法或容量分析法。通常将上述两种方法统称为化学分析法或化分法。

化学分析方法的依据是化学反应。当化学反应按照化学计量方程式定量进行时,在反应物和生成物各物质间按化学计量方程式的系数有严格的函数关系。只要能够精确的测定一种反应物的消耗量或一种生成物的生成量,就可以通过化学计量方程式系数关系,确定其他反应物或生成物的量。如反应



定量进行,若消耗 1 mol 的 A,则必定消耗 (b/a) mol 的 B, (d/a) mol 的 D, (g/a) mol 的 G。若样品中 B 量未知,则可用 A 和其定量反应,根据 A 的消耗量,或 G, D 的生成量。即可计算出原样品中 B 的含量。

如果使用已知确切浓度为 c_A 的 A 的标准溶液,和 B 反应,精确量度被消耗的 A 标准溶液的体积 V_A 。按计量方程式,物质 A 的物质的量 n_A 和物质 B 的物质的量 n_B 之间的关系为

$$n_A : n_B = a : b$$

$$n_B = (b/a) \times n_A = (b/a) \times c_A \times V_A$$

由此计算出待测的物质 B 的含量。这种测定方法就是容量分析法或滴定分析法。

如果使用较过量的 A 溶液,和 B 反应,按计量方程式生成精确量的 G 或 D。经严格的处理,使 G 或 D 形成可精确称取重量的形式,精确称取 G 或 D 的重量 m_G 或 m_D 。D 或 G 的物质的量 n_D 或 n_G 和物质 B 的物质的量 n_B 之间的关系为

$$n_G : n_B = g : b$$

$$n_B = (b/g) \times n_G = (b/g) \times m_G / M_G = (b/d) \times m_D / M_D$$

则有

$$m_B = [(b/g) \times m_G / M_G] \times M_B = [(b/d) \times m_D / M_D] \times M_B$$

由此计算出待测的物质 B 的含量。这种测定方法就是重量分析法或称量分析法。

物质化学组成的表示方法通常使用物质 B 的物质的量浓度、质量浓度、质量分数、体积分数。溶液中 A 表示溶剂;B 表示溶质; V 表示体积, m 表示质量。物质 B 的浓度表示法定义如下:

$$\text{B 的质量分数: } w_B = \frac{m_B}{m}, \text{ 常用单位为 } \%, \text{ mg/g, } \mu\text{g/g};$$

$$\text{B 的质量浓度: } \rho_B = \frac{m_B}{V}, \text{ 常用单位为 } \text{kg/m}^3, \text{ kg/L, g/L};$$

$$\text{B 的体积分数: } \phi_B = \frac{V_B}{V_0}, \text{ 常用单位为 } \%, \text{ mL/L};$$

$$\text{B 的物质的量浓度: } c_B = \frac{n_B}{V}, \text{ 常用单位为 } \text{mol/L}。$$

B 的比例浓度 ($a + b$): 用于实验室一般液体试剂, 表示体积对体积。

滴定度 $T_{S/X}$: 表示每消耗 1 mL 滴定剂所被滴定的被测定物质的质量数。其中, S——滴定剂; X——被测定物质。

各种浓度可按需要进行换算。质量分数对物质的量浓度换算, 必须知道密度, 由密度和质量分数得到溶质的质量, 再由摩尔质量, 计算物质的量。计算物质的量时, 应指明基本单元形式。如下例:

例【1-1】 若浓硫酸的密度 ρ 为 1.84 g/mL, 其质量分数 $w(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 为 95%, 则其物质的量浓度 $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 为多少? 物质的量浓度 $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)$ 为多少? $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98.08$

提示: H_2SO_4 的摩尔质量是 $1/2 \text{H}_2\text{SO}_4$ 的摩尔质量二倍; 同样质量的硫酸, 含 $1/2 \text{H}_2\text{SO}_4$ 的摩尔数是 H_2SO_4 的摩尔数的两倍。同样的溶液, $1/2 \text{H}_2\text{SO}_4$ 物质的量浓度是 H_2SO_4 物质的量浓度的两倍。

解: $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = [m(\text{H}_2\text{SO}_4)/M(\text{H}_2\text{SO}_4)]/V = [\rho \cdot V \cdot w(\text{H}_2\text{SO}_4)]/M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 17.9 \text{ mol/L}; c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \times c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 35.8 \text{ mol/L}$

杂质测定用标准溶液, 包括元素标准溶液、标准比对溶液。其浓度通常以质量浓度表示, 常用单位是 mg/mL, $\mu\text{g/mL}$ 。

第一节 滴定分析法

一、滴定分析概述

滴定分析法用已知确切浓度的标准溶液逐滴加入含有未知物样品溶液进行分析测定。已知确切浓度的标准溶液称为滴定剂。滴定剂由滴定管中逐滴加入被测溶液进行反应, 此过程称为滴定。当滴定剂和被测组分恰恰反应完全, 即按化学计量方程式计量关系完成时, 称为滴定的化学计量点。

化学计量点时, 滴定体系往往没有明显的外部特征。为了判断化学计量点的到达, 需要采取一定手段, 能使化学计量点时体系发生可观察的外部特征变化, 指示化学计量点的到达。通常加入可使体系发生明显颜色变化的物质, 化学计量点时颜色突变, 即可停止滴定。停止滴定时称为滴定的终点。加入体系能发生明显颜色变化的物质称为指示剂。指示剂随体系物质组成变化而呈现不同颜色, 仅在特定物质浓度范围颜色发生突变, 此范围称为指示剂变色范围。此范围往往和化学计量点不完全一致, 即滴定终点和化学计量点存在一定误差, 称为滴定误差。终点的确定也可用测定体系其他物理和化学特性的方法进行, 如 pH、电位、吸光度等, 相应的方法称为电位滴定法和光度滴定法。

滴定分析法要求所使用的化学反应必须定量地完成(即反应必须按确定的化学计量方程式进行, 不能发生副反应; 反应必须完全, 在化学计量点时, 完成程度要在 99.9% 以上); 反应必须迅速完成(即标准溶液一旦加入未知样品中, 反应应立即进行并反应完全, 有时可用加热或加入催化剂的方式加快反应速度); 必须有合适的确定终点的方法。

滴定分析法中使用的标准溶液的制备方法有直接法和间接法。直接法是准确称取按严格

条件处理的标准物质(又称为基准物质),在指定条件下用合适溶剂直接溶解并定容至指定体积配制而成。间接法是先配制成和所需浓度接近的溶液,使用基准物质或另一已被基准物质标定了准确浓度的标准溶液(基准溶液)用滴定方式测定其准确浓度。这一过程又称为标定。

我国标准物质分为两级,十三类。

我国一级标准物质的代号是 GBW,是采用绝对方法定值或由多个实验室采用准确可靠的方法协作的方法定值,主要用于研究和评价标准方法,对二级标准物质定值等。我国二级标准物质的代号是 GBW(E),是采用准确可靠的方法或直接与一级标准物质相比较的方法定值,用作工作标准,以及同一实验室或不同实验室间的质量保证。

化学试剂分为一般试剂、基准试剂、高纯试剂、色谱试剂、生化试剂、光谱纯试剂和指示剂。一般试剂分为三个级别,如表 1-1 所示:

表 1-1 化学试剂规格

名称	级别	代号	标志颜色	应 用
优级纯试剂 (保证试剂)	一级	GR	绿色	纯度最高、杂质含量最低,适用于最精密分析工作和科学研究工作
分析纯试剂	二级	AR	红色	纯度略次于优级纯、适用于重要分析及一般研究工作
化学纯试剂	三级	CP	蓝色	纯度与分析纯相差较大,适用于工矿、学校一般分析工作

化学分析中使用的标准物质,一般为二级标准物质,又称为工作基准试剂。可用于直接配制标准溶液或标定标准溶液浓度。只有纯度高;组成和化学式精确相符;性质稳定;能符合滴定分析对化学反应的要求且具有尽可能大的摩尔质量的物质才能作为基准物质。绝不能用优级纯试剂代替基准物质。间接法配制标准溶液,应使用分析纯试剂,但标定必须使用基准试剂。

实验室用水按规格分为三级。三级水用蒸馏、离子交换等方法制备;二级水用重蒸、离子交换等方法制备;一级水用离子交换床、石英蒸馏器蒸馏、滤膜过滤等方法制备。一级水用于有严格要求实验,如高效液相色谱分析(HPLC);二级水用于无机痕量分析,如原子吸收光谱分析;三级水用于一般化学分析实验。一级水不可贮存,应于使用前制备;二级、三级水可适量制备、用适当方法贮存。分析实验室各级用水均应使用密闭专用聚乙烯容器贮存,三级水也可用密闭的专用玻璃容器。贮存时用同级水清洗干净。配制一般标准溶液应使用三级水。

滴定分析中常用的基准物质及处理条件如表 1-2 所示。

表 1-2 常用基准物质的干燥条件和应用范围

基 准 物 质		干燥后的组成	干燥条件/℃	标定对象
名 称	化 学 式			
碳酸氢钠	NaHCO_3	Na_2CO_3	270 ~ 300	酸
十水合碳酸钠	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Na_2CO_3	270 ~ 300	酸

续表

基准物质		干燥后的组成	干燥条件/℃	标定对象
名称	化学式			
硼砂	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	放在装有 NaCl 和蔗糖饱和溶液的密闭器皿中	酸
碳酸氢钾	KHCO_3	K_2CO_3	270 ~ 300	酸
二水合草酸	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	室温空气干燥	碱或 KMnO_4
邻苯二甲酸氢钾	$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	110 ~ 120	碱
重铬酸钾	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	140 ~ 150	还原剂
溴酸钾	KBrO_3	KBrO_3	130	还原剂
碘酸钾	KIO_3	KIO_3	130	还原剂
铜	Cu	Cu	室温干燥器中保存	还原剂
三氧化二砷	As_2O_3	As_2O_3	室温干燥器中保存	氧化剂
草酸钠	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	130	氧化剂
碳酸钙	CaCO_3	CaCO_3	110	EDTA
锌	Zn	Zn	室温干燥器中保存	EDTA
氧化锌	ZnO	ZnO	900 ~ 1000	EDTA
氯化钠	NaCl	NaCl	500 ~ 600	AgNO_3
氯化钾	KCl	KCl	500 ~ 600	AgNO_3
硝酸银	AgNO_3	AgNO_3	220 ~ 250	氯化物

1. 直接标定法

准确称取一定量的基准物,溶解后,用待标定的溶液滴定,到达终点后根据基准物质的质量和消耗的待标定的溶液的体积计算待标定溶液的浓度。必要时按标准要求做空白试验。待标定溶液浓度计算按下式进行:

$$c = \frac{m \times 1000}{VM}$$

$$c = \frac{m \times 1000}{(V - V_0)M}$$

式中: c ——标准滴定溶液浓度, mol/L;

m ——基准试剂质量, g;

V ——标准滴定溶液消耗体积, mL;

M ——基准试剂摩尔质量, g/mol;

V_0 ——空白试验标准滴定溶液消耗体积, mL。

2. 间接标定法

准确移取待标定溶液,用基准溶液滴定,到达终点后根据基准溶液浓度和消耗的体积以及

待滴定溶液的体积,计算待标定溶液的浓度。必要时按标准要求做空白试验。待标定溶液浓度计算按下式进行。

$$c = \frac{V_1 \cdot C_1}{V}$$

$$c = \frac{(V_1 - V_0) \cdot C_1}{V}$$

式中: c ——标准滴定溶液浓度, mol/L;

C_1 ——基准溶液浓度, mol/L;

V ——标准滴定溶液体积, mL;

V_1 ——基准溶液消耗体积, mL;

V_0 ——空白试验基准溶液消耗体积, mL。

滴定分析法中标准溶液浓度表示除用物质 B 的物质的量浓度、物质 B 的质量浓度外,还使用滴定度。所谓滴定度是指每毫升滴定剂相当于被测定物质的质量,用 $T_{\text{滴定剂/被测定物}}$ 表示。若以标准溶液 A 滴定未知物 B,则其计算方法是:

$$T_{A/B} = \frac{m_B}{V_A} = \frac{n_B \cdot M_B}{V_A} = \frac{\frac{b}{a} \cdot M_B \cdot n_A}{V_A} = \frac{b}{a} \cdot M_B \cdot c_A \times 10^{-3}$$

式中: $T_{A/B}$ ——标准溶液 A 对被测物 B 的滴定度, g/mL;

c_A ——标准溶液 A 的浓度, mol/L;

M_B ——被测定物 B 的摩尔质量, g/mol;

10^{-3} ——由升换算到毫升的换算系数;

b ——计量化学方程式中物质 B 的系数;

a ——计量化学方程式中物质 A 的系数。

滴定度的计算常见四种情况:已知滴定剂的物质的量浓度求对被滴定物质的滴定度;已知滴定度求滴定剂的物质的浓度;已知滴定剂对一被滴定物质的滴定度,求对其他物质的滴定度;已知滴定剂耗用的体积和已被滴定物质的质量,求滴定度。分别举例如下:

已知滴定剂的物质的量浓度求对被滴定物质的滴定度:

例【1-2】 若 $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.020\,00\text{ mol/L}$, 计算其对铁的滴定度 $T_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}}$ 。

解: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) : n(\text{Fe}^{2+}) = 1 : 6$$

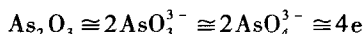
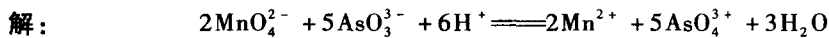
$$T_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}} = 6 [c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)] \times M(\text{Fe}) / 1000 = 0.006\,702\text{ g/mL}$$

提示:每毫升含 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 物质的量是 $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)/1000$, 每 mol $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 物质的量相当于 6 mol $1/6\text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $1/6\text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和 Fe^{2+} 等物质质量反应, 每毫升含 $1/6\text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 物质的量和相当的 Fe^{2+} 物质的量相同。每毫升含 $1/6\text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 物质的量和 Fe^{2+} 摩尔质量相乘, 即为相当于的 Fe^{2+} 的质量。

$$M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 294.19; M(\text{Fe}) = 55.845$$

已知滴定度求滴定剂的物质的浓度:

例【1-3】 若酸性条件下, KMnO_4 标准滴定溶液对 As_2O_3 滴定度为 4.946 mg/mL , 求 KMnO_4 标准滴定溶液的物质的量浓度。



$$c(\text{KMnO}_4) = (4/5) \times (T_{\text{KMnO}_4/\text{As}_2\text{O}_3}) / M(\text{As}_2\text{O}_3) = 0.020\,00 \text{ mol/L}.$$

提示:每摩尔 As_2O_3 相当于 $4 \times (1/2 \text{ AsO}_3^{3-})$; 每摩尔 $(1/2 \text{ AsO}_3^{3-})$ 和 1 摩尔 $(1/5 \text{ KMnO}_4)$ 反应; 1 摩尔 $(1/5 \text{ KMnO}_4)$ 相当于 $1/5$ 摩尔 KMnO_4 。 $(T_{\text{KMnO}_4/\text{As}_2\text{O}_3}) / M(\text{As}_2\text{O}_3)$ 为每毫升滴定剂相当于的 As_2O_3 摩尔数; 相当于 $4 \times (1/2 \text{ AsO}_3^{3-})$; 相当于 $4 \times (1/5 \text{ KMnO}_4)$; 相当于 $(1/5) \times 4 \times \text{KMnO}_4$ 。

已知滴定剂对一被滴定物质的滴定度, 求对其他物质的滴定度:

例【1-4】 若滴定 $0.154\,3 \text{ g H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 时, 用去 23.64 mL KMnO_4 标准滴定溶液, 计算 KMnO_4 对 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的滴定度 $T_{\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$ 。

解: $T_{\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) / V(\text{KMnO}_4) = 0.006\,527 \text{ g/mL}$

提示: 根据定义计算。

已知滴定剂对一被滴定物质的滴定度, 求对其他物质的滴定度:

例【1-5】 若 EDTA 对 CaO 的滴定度为 $0.001\,151 \text{ g/mL}$, 求 EDTA 对 MgO 和 Al_2O_3 的滴定度。

解: $T_{\text{EDTA}/\text{MgO}} = M(\text{MgO}) \times T_{\text{EDTA}/\text{CaO}} / M(\text{CaO}) = 0.000\,827\,2 \text{ g/mL}$ 。

$$T_{\text{EDTA}/\text{Al}_2\text{O}_3} = M(1/2 \text{ Al}_2\text{O}_3) \times T_{\text{EDTA}/\text{CaO}} / M(\text{CaO}) = 0.001\,046 \text{ g/mL}$$

提示: 每 1 摩尔 CaO 和 1 摩尔 EDTA 反应; 每 1 摩尔 MgO 和 1 摩尔 EDTA 反应; 每 0.5 摩尔 Al_2O_3 和 1 摩尔 EDTA 反应。按照三者的摩尔质量按上述比例换算。

由于一般 50 mL A 级滴定管的容量允差为 $\pm 0.05 \text{ mL}$, 50 mL B 级滴定管的容量允差为 $\pm 0.10 \text{ mL}$, 不能满足标定的要求, 故规定必须对滴定管进行检定, 出据分析数据的滴定管必须使用校正后的滴定管。容量仪器的校正方法为称量一定容积的水, 然后根据该温度时水的密度将水的质量换算为容积。规定校正值为两位小数。进行滴定时, 应按检定证书上的校正值对滴定体积进行校正。一般可将体积校正值对滴定管的标称体积值作图, 绘制校正曲线。按照实际滴定的体积读数, 由校正曲线上查出校正值。也可用内插法求出校正值。如图 1-1 所示:

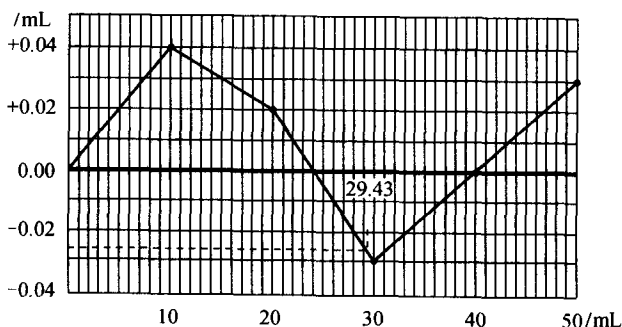


图 1-1 校正曲线图

液体的体积随温度变化, 若标准溶液标定时的温度和使用时的温度不一致就会引入误差。因此指定一个基准温度, 当标定和使用温度不同时, 统一补正到基准温度条件下。基准温度选

为 20℃。一些常用标准溶液的温度补正值见表 1-3:

表 1-3

单位: mL/L

温度/ ℃	水及 0.05 mol/L 以下的各种 水溶液	0.1 mol/L 及 0.2 mol/L 各种水溶液	盐酸溶液 $c(\text{HCl}) =$ 0.5 mol/L	盐酸溶液 $c(\text{HCl}) =$ 1 mol/L	硫酸溶液 $c(\text{H}_2\text{SO}_4) =$ 0.5 mol/L, 氢氧化钠 溶液 $c(\text{NaOH}) =$ 0.5 mol/L	硫酸溶液 $c(\text{H}_2\text{SO}_4) =$ 1 mol/L, 氢氧化钠 溶液 $c(\text{NaOH}) =$ 1 mol/L	碳酸钠溶液 $c(1/2$ $\text{Na}_2\text{CO}_3) =$ 1 mol/L	氢氧化钾 乙醇溶液 $c(\text{KOH}) =$ 0.1 mol/L
5	+1.38	+1.7	+1.9	+2.3	+2.4	+3.6	+3.3	
6	+1.38	+1.7	+1.9	+2.2	+2.3	+3.4	+3.2	
7	+1.36	+1.6	+1.8	+2.2	+2.2	+3.2	+3.0	
8	+1.33	+1.6	+1.8	+2.1	+2.2	+3.0	+2.8	
9	+1.29	+1.5	+1.7	+2.0	+2.1	+2.7	+2.6	
10	+1.23	+1.5	+1.6	+1.9	+2.0	+2.5	+2.4	+10.8
11	+1.17	+1.4	+1.5	+1.8	+1.8	+2.3	+2.2	+9.6
12	+1.10	+1.3	+1.4	+1.6	+1.7	+2.0	+2.0	+8.5
13	+0.99	+1.1	+1.2	+1.4	+1.5	+1.8	+1.8	+7.4
14	+0.88	+1.0	+1.1	+1.2	+1.3	+1.6	+1.5	+6.5
15	+0.77	+0.9	+0.9	+1.0	+1.1	+1.3	+1.3	+5.2
16	+0.64	+0.7	+0.8	+0.8	+0.9	+1.1	+1.1	+4.2
17	+0.50	+0.6	+0.6	+0.6	+0.7	+0.8	+0.8	+3.1
18	+0.34	+0.4	+0.4	+0.4	+0.5	+0.6	+0.6	+2.1
19	+0.18	+0.2	+0.2	+0.2	+0.2	+0.3	+0.3	+1.0
20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0	0.0
21	-0.18	-0.2	-0.2	-0.2	-0.2	-0.3	-0.3	-1.1
22	-0.38	-0.4	-0.4	-0.5	-0.5	-0.6	-0.6	-2.2
23	-0.58	-0.6	-0.7	-0.7	-0.8	-0.9	-0.9	-3.3
24	-0.80	-0.9	-0.9	-1.0	-1.0	-1.2	-1.2	-4.2
25	-1.03	-1.1	-1.1	-1.2	-1.3	-1.5	-1.5	-5.3
26	-1.26	-1.4	-1.4	-1.4	-1.5	-1.8	-1.8	-6.4
27	-1.51	-1.7	-1.7	-1.7	-1.8	-2.1	-2.1	-7.5

续表

温度/ ℃	水及 0.05 mol/L 以下的各种 水溶液	0.1 mol/L 及 0.2 mol/L 各种水溶液	盐酸溶液 $c(\text{HCl}) =$ 0.5 mol/L	盐酸溶液 $c(\text{HCl}) =$ 1 mol/L	硫酸溶液 $c(\text{H}_2\text{SO}_4) =$ 0.5 mol/L, 氢氧化钠 溶液 $c(\text{NaOH}) =$ 0.5 mol/L	硫酸溶液 $c(\text{H}_2\text{SO}_4) =$ 1 mol/L, 氢氧化钠 溶液 $c(\text{NaOH}) =$ 1 mol/L	碳酸钠溶液 $c(1/2$ $\text{Na}_2\text{CO}_3) =$ 1 mol/L	氢氧化钾 乙醇溶液 $c(\text{KOH}) =$ 0.1 mol/L
28	-1.76	-2.0	-2.0	-2.0	-2.1	-2.4	-2.4	-8.5
29	-2.01	-2.3	-2.3	-2.3	-2.4	-2.3	-2.8	-9.6
30	-2.30	-2.5	-2.5	-2.6	-2.8	-3.2	-3.1	-10.6
31	-2.58	-2.7	-2.7	-2.9	-3.1	-3.5		-11.6
32	-2.36	-3.0	-3.0	-3.2	-3.4	-3.9		-12.6
33	-3.04	-3.2	-3.3	-3.5	-3.7	-4.2		-13.7
34	-3.47	-3.7	-3.6	-3.8	-4.1	-4.6		-14.3
35	-3.78	-4.0	-4.0	-4.1	-4.4	-5.0		-16.0
36	-4.10	-4.3	-4.3	-4.4	-4.7	-5.3		-17.0

注:(1)本表数值是以 20℃ 为标准温度以实测法测出。

(2)表中有“+”、“-”号的数值是以 20℃ 为分界。室温低于 20℃ 的补正值为“+”,高于 20℃ 的补正值为“-”。

(3)本表的用法:如 1 L 硫酸溶液 [$c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 1\text{mol/L}$] 由 25℃ 换算为 20℃ 时,其体积补正值为 1.5 mL,故 40.00 mL 换算为 20℃ 时的体积为:

$$V_{20} = 40.00 - \frac{1.5}{1000} \times 40.00 = 39.94 (\text{mL})$$

无补正值资料的溶液,在应用中应保持标定和使用时环境温度一致,必要时在测定中采取恒温措施。

例如,用电子天平称量工作基准试剂邻苯二甲酸氢钾的质量为 0.752 3 g,一次滴定耗用 25℃ 氢氧化钠溶液滴定管读数为 36.83 mL,滴定管体积校正值为:35 mL 时为 +0.04 mL; 40 mL 时为 +0.05 mL,25℃ 氢氧化钠温度补正值为 -1.1 mL/L。可按下面的方法计算单次滴定氢氧化钠溶液 20℃ 时的浓度值。

$$\text{滴定管体积校正值: } V_1 = 0.04 + [(0.05 - 0.04)/5.00] \times (36.83 - 35.00) = +0.044$$

$$\text{温度体积校正值: } V_2 = (-1.1/1000) \times 36.83 = -0.041$$

$$\text{校正后定的体积: } V = 36.83 + 0.044 - 0.041 = 36.83$$

$$c(\text{NaOH}) = (0.7523/204.23)/(36.83 \times 10^{-3}) = 0.1000 \text{ mol/L}$$

滴定分析法采用的滴定方式有三类:

(1)直接滴定法 当滴定剂和被测物质的反应满足滴定分析对化学反应的三项要求时,可采用直接用滴定剂滴定被测物的方法测定。