



“十四五”职业教育国家规划教材
经全国职业教育教材审定委员会审定

第三版

食品仪器分析技术

新世纪高职高专教材编审委员会 组编
主编 谢昕



大连理工大学出版社

地址：大连市软件园路80号

发行：0411-84708842



大连理工大学出版社
DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

Contents

目录



引言



模块一 紫外可见吸收光谱法



模块二 原子吸收光谱法



模块三 电位分析法



模块四 气相色谱法



模块五 高效液相色谱法



模块六 质谱法

模块三 电位分析法



知识基础



电位分析法仪器的认知与操作



电位分析法的实验技术



电位分析法在食品分析中的应用





模块三 电位分析法



- 1.了解常用电位分析法仪器的基本结构、各部件的作用以及日常维护方法。
- 2.理解直接电位法、电位滴定法对食品中待测组分含量进行测定的原理和实验方法；
- 3.掌握酸度计、离子计和电位滴定装置的规范使用方法；
- 4.掌握pH标准缓冲溶液的种类及配制方法；
- 5.掌握电位滴定终点的确定方法；
- 6.了解电位分析法在食品分析中的实验技术及应用。



模块三 电位分析法



- 1.能熟练使用酸度计、离子计和电位滴定装置对食品中待测组分含量进行测定和分析。
- 2.能够正确选择电极、使用电极,并对电极进行预处理和安装;
- 3.能对电位分析法仪器进行调试、维护和保养,能准确判断仪器的常见故障,并对出现的简单故障进行排除和处理;
- 4.能熟练准确地确定电位滴定终点;
- 5.能正确、规范地记录实验数据,熟练计算实验结果,正确填写检验报告。



知识基础



知识基础:

电位分析法定义:

电位分析法 (potentiometric analysis) 是以测量原电池的电动势为基础, 根据电动势与溶液中某种离子的活度(或浓度)之间的定量关系来确定待测物质活度(或浓度)的一种电化学分析法。

它是将待测试液作为化学电池的电解质溶液, 在其中插入一支指示电极 (常作负极), 用以指示待测离子活度 (或浓度); 另一支是在一定温度下, 电极电位不随试液中待测离子的活度的变化而变化的参比电极 (常作正极), 然后通过测量该电池两极间的电动势来确定待测物质的浓度或含量。





知识基础：

电位分析法分类：

根据分析原理不同，可分为**直接电位法**和**电位滴定法**。

- **直接电位法**是指选用适当的指示电极浸入被测试液中，相对于参比电极测量它的电位。根据指示电极的电位，直接求出被测物质的浓度。**常用的pH计就是根据这一原理进行测量的。**
- **电位滴定法**则是向试液中滴加能与被测物质发生化学反应的、已知浓度的试剂，并观测滴定过程中指示电极电位的变化，以确定滴定的终点。**特别适用于混浊、有色溶液的滴定以及缺乏合适指示剂的滴定分析方法。其分析精度与一般滴定分析相同，也便于自动化。**





知识基础：

电位分析法特点：

电位分析法是非常重要的一类仪器分析方法，既可以用于常量组分的测定，也可用于微量和痕量组分的分析，适用于测定许多金属离子、非金属离子及一些有机化合物。比如溶液的pH值、钙离子、氟离子等常见离子的浓度。

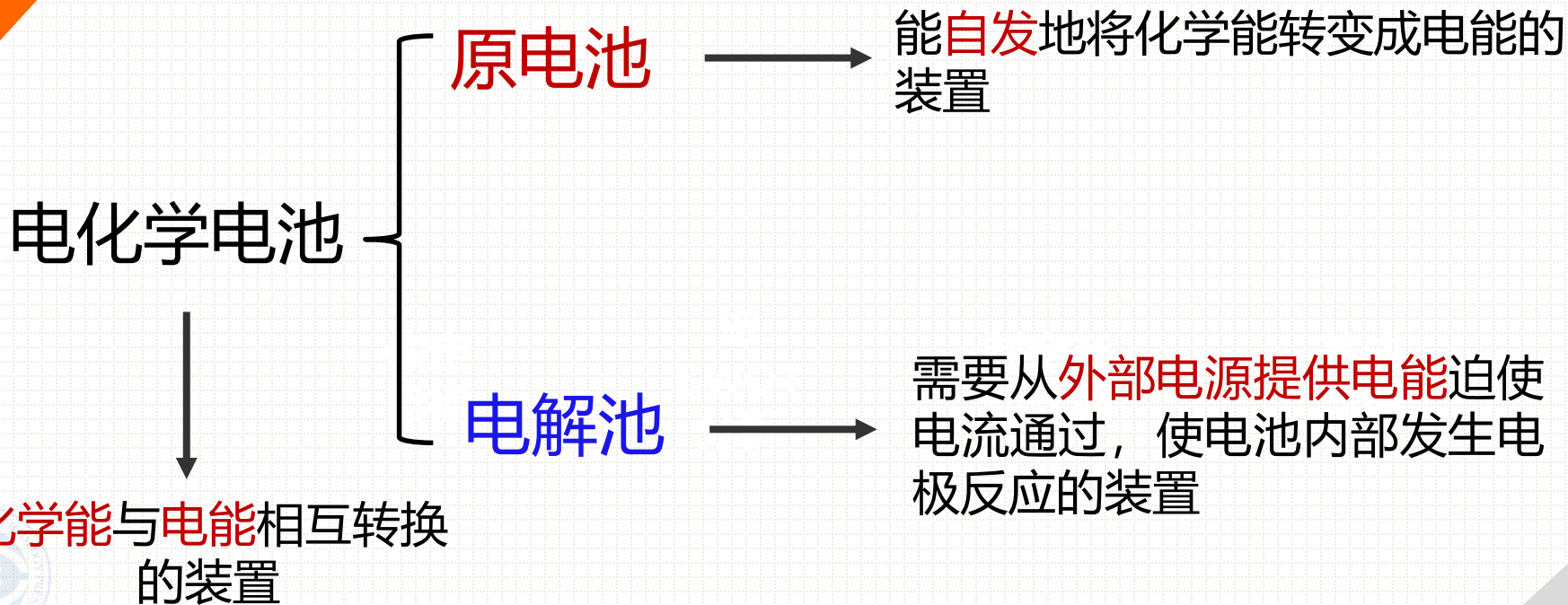
由于电位分析仪器设备简单、价格低廉、操作简便，易于实现自动化和连续分析，现已广泛运用于食品药品检验检测、工业分析和环境监测等方面。





知识基础：

一、电化学电池

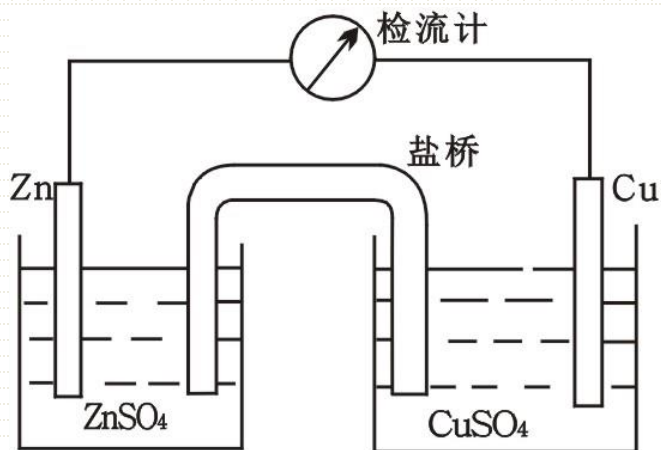




知识基础:

一、电化学电池

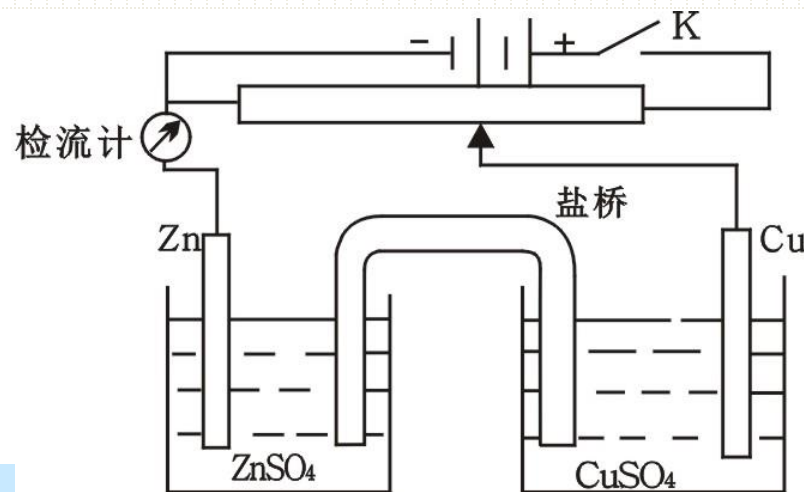
原电池



(a)

电位分析法在原电池内进行

电解池



(b)

Cu-Zn原电池 (a) 和Cu-Zn电解池 (b) 示意图



知识基础:

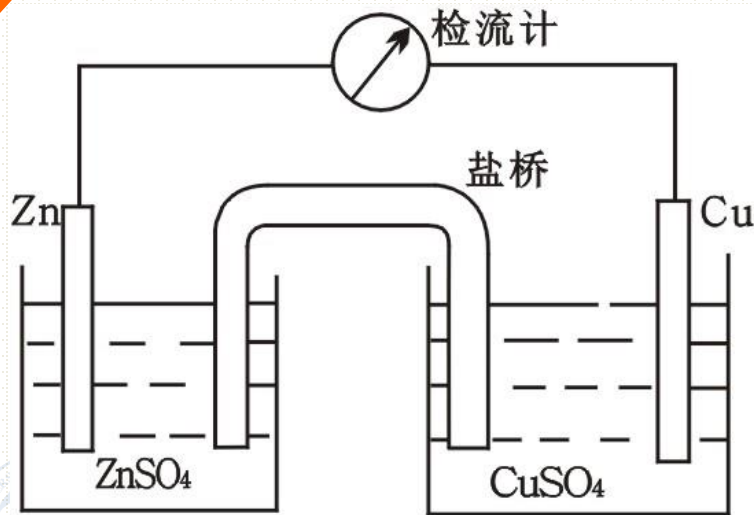
一、电化学电池

原电池

原电池的两极:

负极—还原剂发生氧化反应

正极—氧化剂发生还原反应



化学电池可用图解法表示:

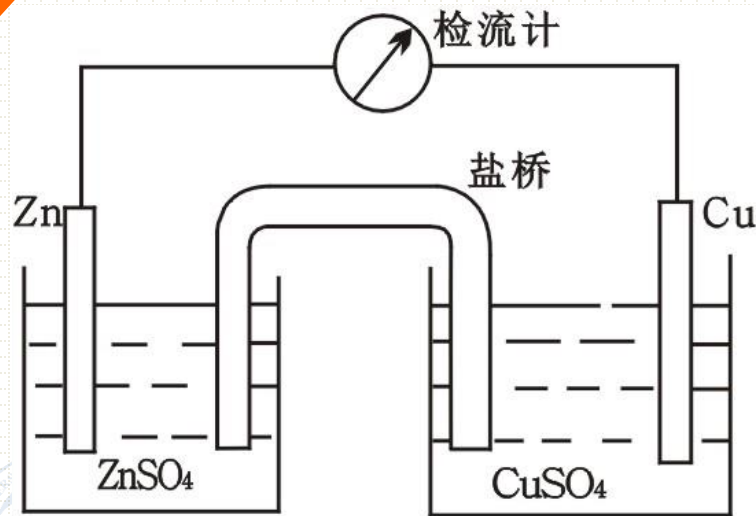




知识基础：

一、电化学电池

原电池



写电池式的规则：

- ① 左边电极进行氧化反应，为负极；右边电极进行还原反应，为正极。
- ② 电极的两相界面和不相混的两种溶液之间的界面、都用单竖线“|”表示。当两种溶液通过盐桥连接时，则用双竖线“||”表示。
- ③ 电解质位于两电极之间。
- ④ 对于有些反应，如气体反应，反应本身不能直接作电极，要用惰性材料作电极，以传导电流，在表示图中要指出何种电极材料（如Pt, Au, C等）。
- ⑤ 电池中的溶液应注明浓度，如有气体则应注明压力，温度。若不注明则默认为25℃和1个大气压。

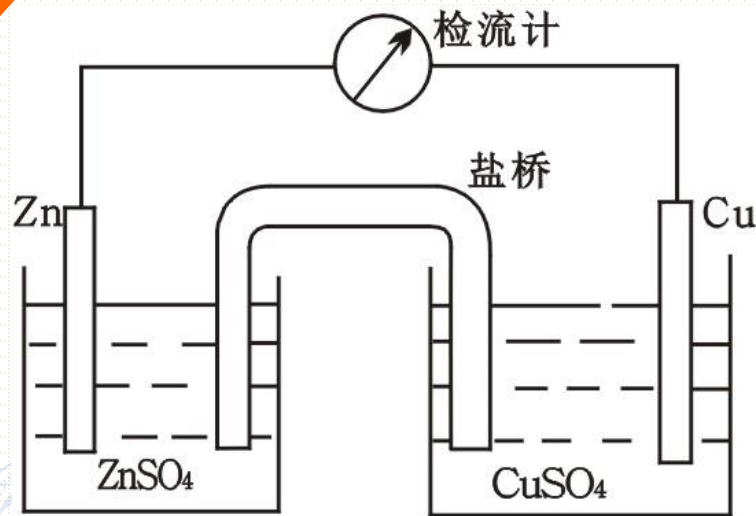


知识基础:

二、电极电位与溶液中离子浓度的关系

原电池的电动势:

原电池



$$E = \Psi_{\text{正极}} - \Psi_{\text{负极}}$$

电极电位与溶液中离子浓度的关系:

能斯特 (Nernst) 方程



知识基础:

对于氧化还原体系:



其电极电位的能斯特方程式为:

$$\phi = \phi_{\text{Ox/Red}}^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{\text{Ox}}}{\alpha_{\text{Red}}}$$

式中, $\phi_{\text{Ox/Red}}^{\ominus}$ — 标准电极电位;

R —气体常数, $8.3145\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$;

T —热力学温度, K ;

n —电极反应中转移的电子数;

F —法拉第常数, $96486.7\text{C}/\text{mol}$;

$\alpha_{\text{Ox}}, \alpha_{\text{Red}}$ — 电极反应平衡时氧化态(OX)和还原态Red)时的活度, mol/L 。





知识基础:

在能斯特方程中，给出的是电极电位与活度之间的关系，但是在一般分析中，测定的是物质的量浓度，活度与物质的量浓度之间的关系是：

$$a = \gamma c$$

式中， γ 称为活度系数。对于强电解质溶液，当溶液的浓度极稀时，离子之间的距离大，以致离子之间的相互作用力可以忽略不计，活度系数就可以视为1，即 $a=c$ 。在25 °C时，将常数项代入并换算成以10为底的对数，则上式为：

$$\phi = \phi_{\text{Ox/Red}}^{\ominus} + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{C_{\text{Ox}}}{C_{\text{Red}}}$$





知识基础:

对于金属电极而言, 由于还原态是固态金属, 它的浓度是一常数, 定为1, 在温度为25°C时, 将常用对数代替自然对数。

$$\phi_{M^{n+}/M} = \phi_{M^{n+}/M}^{\ominus} + \frac{0.0592}{n} \lg c_{M^{n+}}$$

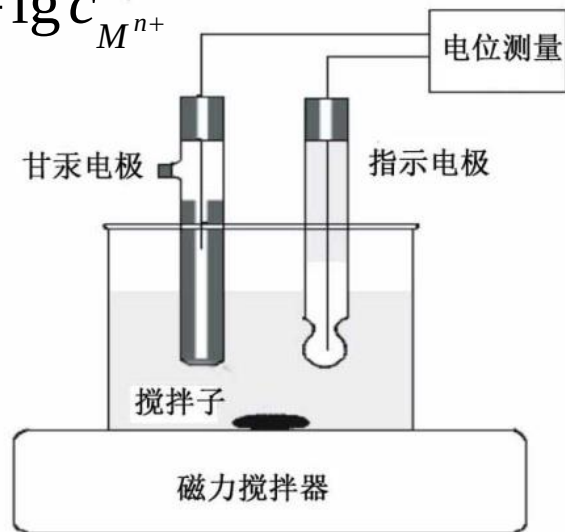
工作电池电动势为:

$$E = \phi_{\text{参比}} - \phi_{M^{n+}/M}$$

$$= \phi_{\text{参比}} - \phi_{M^{n+}/M}^{\ominus} - \frac{0.0592}{n} \lg c_{M^{n+}}$$

$$= K - \frac{0.0592}{n} \lg c_{M^{n+}}$$

这就是电位分析法的测量原理。



电极电位测量体系





知识基础： 三、直接电位法

(一) 方法原理

直接电位法应用最早最广泛的是测定溶液的pH值。利用直接电位法测定溶液pH时，以pH玻璃电极作为指示电极，饱和甘汞电极（SCE）作为参比电极，与待测溶液组成工作电池。

该工作电池可表示为：

pH玻璃电极 | 待测溶液 || 饱和甘汞电极（SCE）

25°C时工作电池的电动势为：

$$E = \phi_{\text{参比}} - \phi_{\text{玻}} = K - 0.0592 \lg c_{H^+} = K + 0.0592 pH$$

$$pH = -\lg C_{H^+}$$

只要测出工作电池电动势E，并求出K值，就可以计算待测溶液的pH。





知识基础:

实际工作中，用已知pH的标准缓冲溶液为基准，通过比较标准缓冲溶液工作电池的电动势 E_s 和待测溶液工作电池的电动势 E_x 来确定待测溶液的pH。

25°C时， E_s 和 E_x 分别为：

$$E_s = K_s + 0.0592 pH_s$$

$$E_x = K_x + 0.0592 pH_x$$

采用同一支pH玻璃电极和饱和甘汞电极，在同样测量条件下，则上式中 $K_s \approx K_x$ 。将二式相减得：

$$pH_x = pH_s + \frac{E_x - E_s}{0.0592}$$





知识基础:

(二) pH标准缓冲溶液

pH标准缓冲溶液是具有准确pH的缓冲溶液，是pH测定的基准。

我国国家标准物质研究中心确定了水溶液的pH工作基准，它们分别由七种六类标准缓冲物质组成。这七种六类标准缓冲物质分别是：四草酸钾、酒石酸氢钾、邻苯二甲酸氢钾、磷酸氢二钠-磷酸二氢钾、四硼酸钠和氢氧化钙。

这些标准缓冲物质按GB/T 9724-2007《化学试剂 pH值测定通则》配制出的标准缓冲溶液的pH均匀地分布在0 ~ 14的pH范围内。表3-1列出了六类标准缓冲溶液0 ~ 40℃时相应的pH，供使用时查阅。

中华人民共和国国家标准

GB/T 9724—2007
代替 GB/T 9724—1988

化学试剂
pH 值测定通则

Chemical reagent—
General rule for the determination of pH

(ISO 6353-1:1982, Reagents for chemical analysis—
Part 1: General test methods, NEQ)

2007-09-26 发布

2008-04-01 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



表3-1 不同温度时各标准缓冲溶液的pH值

需要注意:标准缓冲溶液的 pH 随温度变化而改变。

温度 ℃	试剂名称及浓度					
	0.05 mol/L 四草酸钾	饱和 酒石酸氢钾	0.05 mol/L 邻苯二甲 酸氢钾	0.025 mol/L磷酸 氢二钠-0.025 mol/L磷酸二氢 钾	0.01 mol/L 四硼酸钠	饱和 氢氧化 钙
0	1.67	-	4.00	6.98	9.46	13.42
5	1.67	-	4.00	6.95	9.40	13.21
10	1.67	-	4.00	6.92	9.33	13.00
15	1.67	-	4.00	6.90	9.27	12.81
20	1.68	-	4.00	6.88	9.22	12.63
25	1.68	3.56	4.01	6.86	9.18	12.45
30	1.69	3.55	4.01	6.85	9.14	12.30
35	1.69	3.55	4.02	6.84	9.10	12.14
40	1.69	3.55	4.04	6.84	9.06	11.98



知识基础:

- 实验室常用的标准缓冲物质是邻苯二甲酸氢钾、混合磷酸盐 ($\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-KH}_2\text{PO}_4$) 及四硼酸钠, 在 25°C 时, 其pH分别为4.01、6.86和9.18。
- 配制标准缓冲溶液可自行配制也可购买市售产品, 实验用水应符合GB/T 6682-2008中三级水的规格。

中华人民共和国国家标准

GB/T 27501—2011

pH 值测定用缓冲溶液制备方法

Preparation method of buffer solutions
for the measurement of pH value

2011-10-31 发布

2012-01-01 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

根据《GB/T 27501-2011》

自行配制





知识基础:

- 配好的pH标准缓冲溶液应**贮存**在**玻璃试剂瓶**或**聚乙烯试剂瓶**中，硼酸盐和氢氧化钙标准缓冲溶液存放时应防止空气中 CO_2 进入。
- 标准缓冲溶液一般**可保存2 ~ 3个月**。若发现溶液中**出现浑浊等现象**，不能再使用，应**重新配制**。



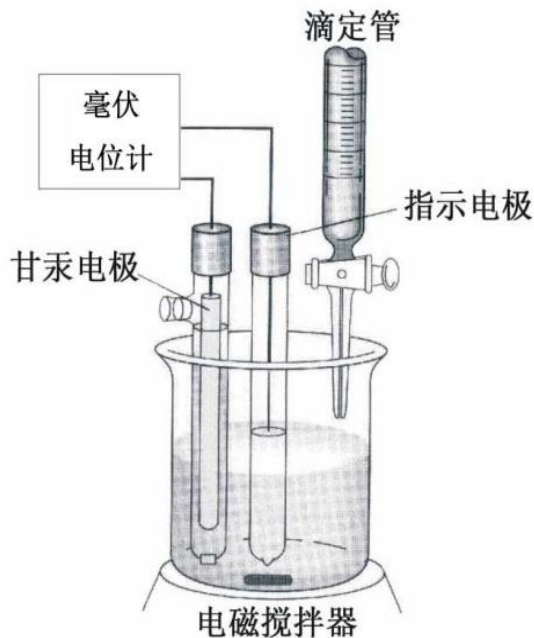


知识基础:

四、电位滴定法

电位滴定法是根据滴定过程中**指示电极电位**的**突跃**来确定滴定终点的一种滴定分析方法。

与直接电位法不同，它测量的是**电池电动势**的变化情况，其定量参数是**滴定剂的体积**。



电位滴定装置示意图





知识基础：

四、电位滴定法

当采用电位滴定法测定待测离子时，**将对待测离子或滴定剂有电位响应的离子选择电极与参比电极组成工作电池。**

滴定开始时，随着滴定剂的加入，由于待测离子与滴定剂之间发生化学反应，待测离子浓度不断变化，造成指示电极电位也相应发生变化。在化学计量点附近，由于待测离子浓度发生突变，指示电极的电位也相应发生突变。因此，**测量电池电动势的变化，可以确定滴定终点。**最后**根据滴定剂浓度和终点时滴定剂消耗体积计算试液中待测组分含量。**





知识基础：

五、永停终点法

永停终点法是电位滴定法的一个特例,它与其他几种的原理有所不同。永停终点法是利用在氧化还原滴定过程中,溶液中可逆电对的生成或消失,使终点指示回路中的电流迅速增大或减小,引起电流计指针突然偏转,以此来指示滴定终点的到达。

卡尔-费休永停终点法是最准确、最专一的测定水分的方法,尤其适用于深色样品及含微量、痕量水分样品的检测,广泛应用于面粉、茶叶、砂糖、人造奶油、蜂蜜、乳粉、动植物油脂等中水分含量的检测。





学习情境一

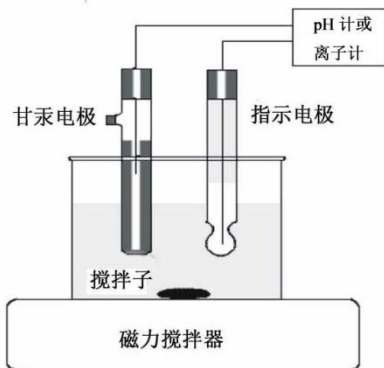
电位分析法仪器的认知与操作



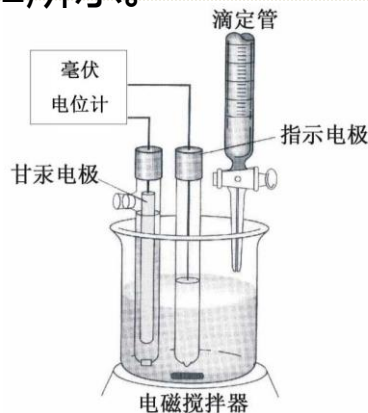
学习情境一 电位分析法仪器的认知与操作

一、电位分析法仪器基本结构

直接电位法的仪器装置主要由参比电极(常用甘汞电极和银-氯化银电极)与指示电极、高阻抗毫伏计(酸度计或离子计)、电磁搅拌器、试液容器等组成。电位滴定法的仪器装置除了要具备以上基本结构外,还要有相应的滴定装置。直接电位法和电位滴定法的仪器装置如图3-1所示。



(a) 直接电位法装置示意图



(b) 电位滴定装置示意图

图3-1 电位分析法装置示意图





学习情境一 电位分析法仪器的认知与操作

(一)参比电极和指示电极

1.参比电极

参比电极是用来提供电位标准的电极。

标准氢电极是所有参比电极中重现性最好的，称为参比电极的一级标准。但因是气体电极，且铂电极中的铂黑易中毒而失活，制备和操作难度较高，因此常规工作中很少应用。

电位分析法中最常用的参比电极是甘汞电极和银-氯化银电极，尤其是饱和甘汞电极(SCE)，它们的电位值是以标准氢电极为参比电极测定的。

对参比电极的要求要有“可逆性”、“重现性”、“稳定性”。





学习情境一 电位分析法仪器的认知与操作

(1) 甘汞电极

甘汞电极由**金属汞**、 **$\text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{-Hg}$ 混合物**以及**KCl溶液**组成。

其结构如图3-2(a)所示。电极由两根玻璃套管组成，内玻璃管的上端封接一根铂丝，铂丝插入纯汞中，下层装有甘汞和汞($\text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{-Hg}$)的糊状混合物；下端连接一层多孔物质。外套管装入KCl溶液，电极下端与待测溶液接触部分是熔接陶瓷芯或玻璃砂芯等多孔物质。

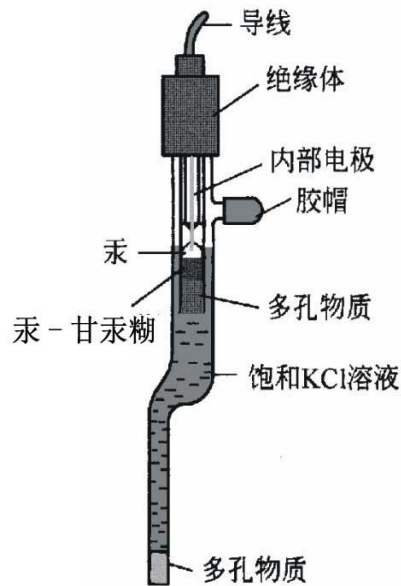


图3-2(a) 饱和甘汞电极





学习情境一 电位分析法仪器的认知与操作

(1) 甘汞电极

甘汞电极的电极反应为：



根据能斯特方程，25 °C时 Hg_2Cl_2 和纯Hg的浓度为1，则电极电位表达式为：

$$\phi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = \phi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^\ominus - 0.0592 \lg c_{\text{Cl}^-}$$

可见，当温度一定时，甘汞电极的电位取决于 Cl^- 溶液的浓度。

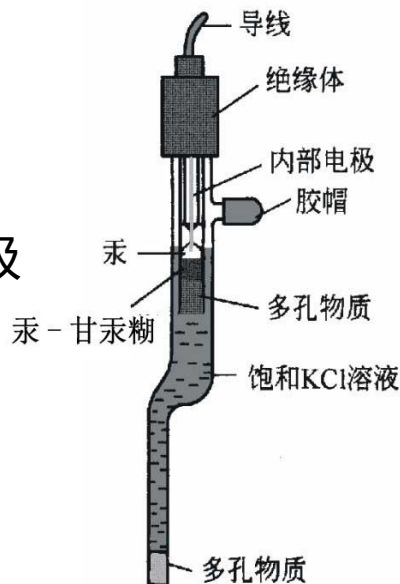


图3-2(a) 饱和甘汞电极



学习情境一 电位分析法仪器的认知与操作

(1) 甘汞电极

表3-2 25°C时常用甘汞电极的电极电位

KCl溶液浓度	0.1mol/L	1 mol/L	饱和
甘汞电极的电极电位/V	0.3365	0.2828	0.2438
银-氯化银电极的电极电位/V	0.2880	0.2223	0.2000

由于饱和KCl溶液浓度易控制，所以常用饱和KCl溶液电极，称为**饱和甘汞电极（SCE）**。





学习情境一 电位分析法仪器的认知与操作

使用饱和甘汞电极（SCE）应注意以下问题：

- ① 使用前应检查玻璃弯管处是否有气泡，若有气泡应及时排除掉，否则将引起仪器读数不稳定。
- ② 电极内饱和KCl溶液的液位应至少浸没内电极，同时电极下端要保持有少量KCl晶体存在，以保证内参比溶液是饱和溶液，不足时加以补加。
- ③ 使用前应先取下电极下端口和上侧加液口的小胶帽，不用时及时戴上。
- ④ 检查电极下端陶瓷芯毛细管是否畅通。先将电极外部擦干，然后用滤纸紧贴瓷芯下端片刻，若滤纸上出现湿印，则证明毛细管未堵塞。
- ⑤ 安装电极时，电极应垂直置于溶液中，一般来说内参比溶液的液面应较待测溶液的液面高，以防止待测溶液向电极内渗透，引起内参比溶液的污染。
- ⑥ 饱和甘汞电极在温度改变时常显示出滞后效应，因此不宜在温度变化太大的环境中使用。同时当待测溶液中含有 Ag^+ 、 S^{2-} 、 Cl^- 及高氯酸等物质时，应加置盐桥。



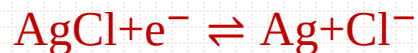


学习情境一 电位分析法仪器的认知与操作

(2) 银-氯化银电极

将表面覆盖有氯化银层的金属银丝（或棒）浸入已知浓度的氯化物溶液中，即构成 Ag-AgCl 电极，其结构如图3-2(b)所示。

Ag-AgCl 电极的电极反应为：



根据能斯特方程，25°C时电极电位：

$$\phi_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = \phi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^{\ominus} - 0.0592 \lg c_{\text{Cl}^-}$$

可见，在一定温度下， Ag-AgCl 电极的电极电位同样也取决于 Cl^- 的浓度。25°C时，不同浓度 Cl^- 溶液的银-氯化银电极的电位如表3-2所示。

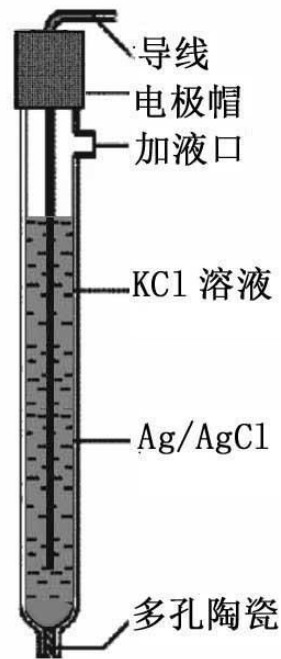


图3-2(b) 银-氯化银电极





学习情境一 电位分析法仪器的认知与操作

(2) 银-氯化银电极

表3-2 25°C时常用参比电极的电极电位

KCl溶液浓度	0.1mol/L	1 mol/L	饱和
甘汞电极的电极电位/V	0.3365	0.2828	0.2438
银-氯化银电极的电极 电位/V	0.2880	0.2223	0.2000





学习情境一 电位分析法仪器的认知与操作

2. 指示电极

指示电极是指在电位分析法中其电极电位随溶液中待测离子浓度的变化而变化，并按能斯特方程指示出待测离子浓度的电极。

(1) 金属-金属离子电极

金属-金属离子电极由能发生可逆氧化反应的金属与该金属离子的溶液组成的电极体系。金属-金属离子电极的电极反应为：



根据能斯特方程，25℃时电极电位：

$$\phi_{M^{n+}/M} = \phi_{M^{n+}/M}^{\ominus} + \frac{0.0592}{n} \lg c_{M^{n+}}$$

该电极可测定 M^{n+} 的浓度；还可用于电位滴定中，由于沉淀或配位等反应而引起 M^{n+} 浓度变化的测定。



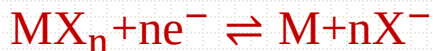


学习情境一 电位分析法仪器的认知与操作

(2) 金属-金属难溶盐电极

金属-金属难溶盐电极是由金属、该金属难溶盐和难溶盐的阴离子溶液组成，又称第二类电极。例如甘汞电极和银-氯化银电极就属于这类电极。

金属-金属难溶盐电极的电极反应为：



根据能斯特方程，25°C时电极电位：

$$\phi_{\text{MX}_n/\text{M}} = \phi_{\text{MX}_n/\text{M}}^{\ominus} - 0.0592 \lg c_{\text{X}^-}$$

该电极具有制作容易、电位稳定、重现性好等优点，因此主要做参比电极。





学习情境一 电位分析法仪器的认知与操作

(3) 汞电极

汞电极是由金属汞浸入含少量 Hg^+ -EDTA配合物及被测离子 M^{n+} 的溶液组成的电极体系，又称为第三类电极。

根据能斯特方程，25°C时电极电位：

$$\phi_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} = K + \frac{0.0592}{2} \lg c_{\text{M}^{n+}}$$

该电极的电极电位与 M^{n+} 浓度有关，因此可用作EDTA滴定 M^{n+} 的指示电极。





学习情境一 电位分析法仪器的认知与操作

(4) 惰性金属电极

惰性金属电极是由惰性导电材料铂、金、石墨等插入含有氧化还原电对(如 $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$, $\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}$, $\text{I}^{3-} / \text{I}^-$ 等)物质的溶液中构成的电极。

惰性金属电极的电极反应为：



根据能斯特方程，25°C时电极电位：

$$\phi_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}} = \phi_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}}^{\ominus} + 0.0592 \lg \frac{C_{\text{Fe}^{3+}}}{C_{\text{Fe}^{2+}}}$$

该电极用于测定组成电极的两种离子的浓度比或其中一种离子的浓度（当另一种离子的浓度给出时），广泛用于氧化还原滴定中。





学习情境一 电位分析法仪器的认知与操作

(5) 离子选择性电极

离子选择性电极 (ISE) 是一种电化学传感器，它是由对溶液中某种特定离子具有选择性响应的敏感膜及其他辅助部分组成，所以又称为膜电极。

① 氟离子选择性电极

氟离子选择性电极属于**晶体膜电极**。其敏感膜为 LaF_3 单晶，同时晶体中还掺入少量的 EuF_2 和 CaF_2 ，以提高其导电性，管内装 0.1 mol/L NaF 和 0.1 mol/L NaCl 溶液作内参比溶液，以 Ag-AgCl 电极作内参比电极。

由于晶体中晶格缺陷而形成空穴，空穴的大小、形状和电荷分布只允许某种特定的离子在其中移动而导电，其他离子不能进入空穴，从而显示了敏感膜的选择性。

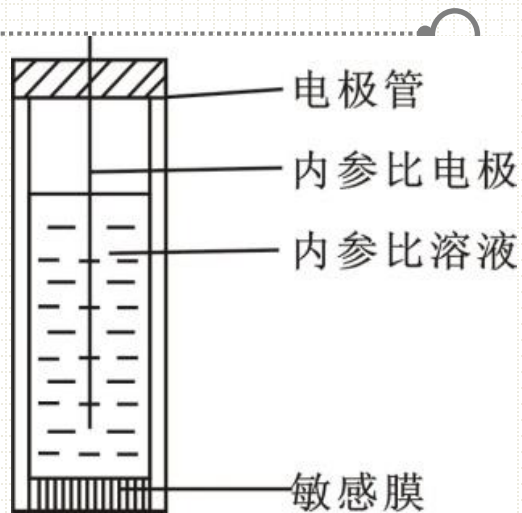


图3-3 离子选择性电极构造



学习情境一 电位分析法仪器的认知与操作

根据能斯特方程，25°C时，氟电极的电极电位为：

$$E = K - 0.0592 \lg c_{F^-} = K + 0.0592 \text{pF}$$

- 氟离子选择性电极有很好的选择性，线性范围 $10^{-1} \sim 10^{-6} \text{ mol/L}$ ，阴离子中除OH⁻和LaF₃发生反应释放出F⁻干扰外，均无明显干扰；
- 测定时一般需要控制pH在5 ~ 6之间；
- 在实际测量过程中，Al³⁺、Fe³⁺也会对实验产生干扰，通常用柠檬酸盐的缓冲液来控制溶液的pH和消除干扰；



图3-4 氟离子选择电极基本结构



学习情境一 电位分析法仪器的认知与操作

②pH玻璃电极

pH玻璃电极属于**非晶体膜电极**，它是测定溶液pH的一种常用指示电极，电极的敏感膜是在 SiO_2 基质中加入 Na_2O 、 CaO 烧结而成的特殊玻璃膜，厚约 $0.08 \sim 0.1\text{mm}$ ，膜内密封 0.1 mol/L HCl 作为内参比溶液，在内参比溶液中插入银-氯化银电极作内参比电极。

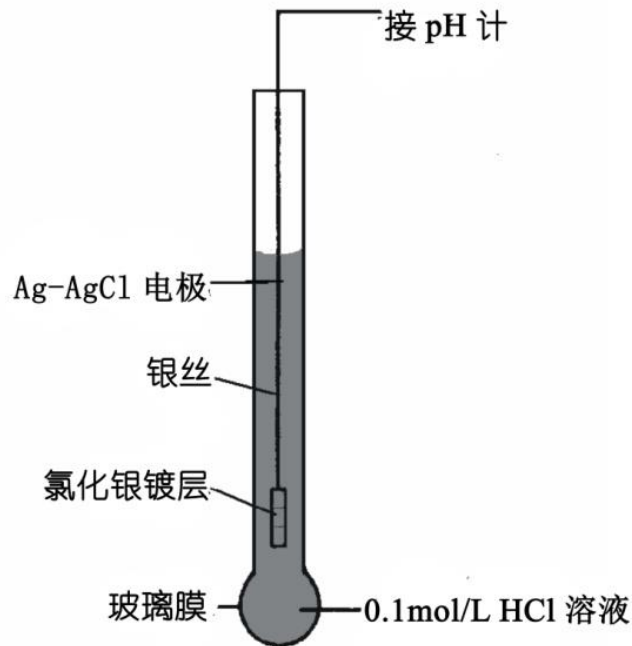


图3-5 pH 玻璃电极基本结构





学习情境一 电位分析法仪器的认知与操作

pH玻璃电极使用前应注意：

pH玻璃电极必须在水溶液中浸泡活化24小时以上。此时玻璃外表面吸收水产生溶胀，形成很薄的水合硅胶层，在水合硅胶层中 H^+ 与 Na^+ 发生交换反应。当玻璃电极外膜与待测溶液接触时，膜内外生成三层结构，即中间的干玻璃层和两边的水合硅胶层。

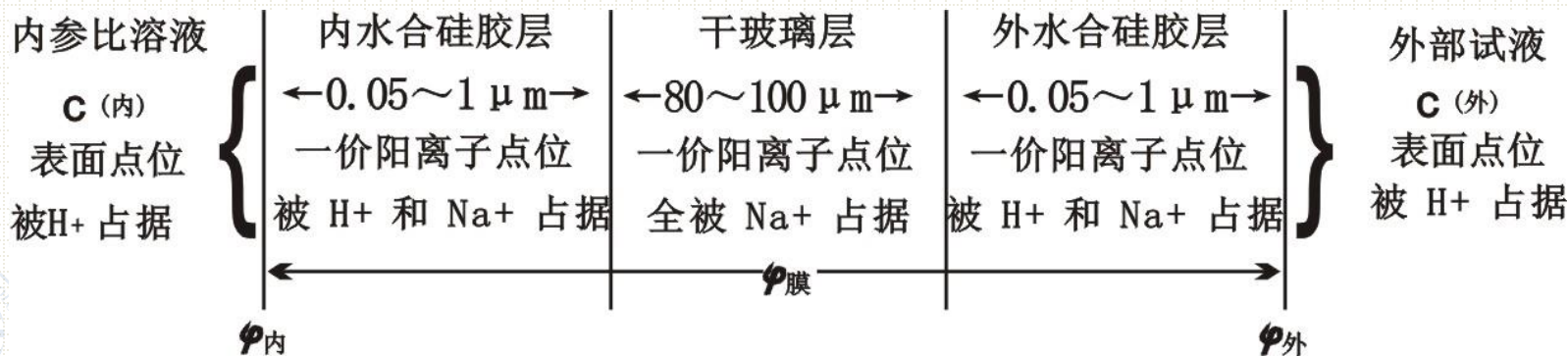


图3-6 pH 玻璃电极膜电位形成示意图



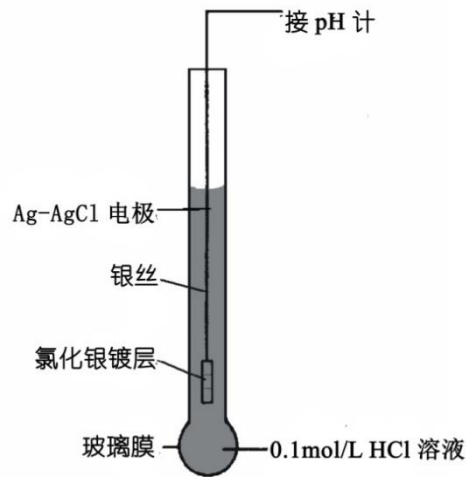
学习情境一 电位分析法仪器的认知与操作

根据能斯特方程，25°C时，pH玻璃电极膜电位：

$$\phi_{\text{膜}} = \phi_{\text{外}} - \phi_{\text{内}} = 0.0592 \lg \frac{c_{\text{H}^+, \text{外}}}{c_{\text{H}^+, \text{内}}}$$

因内参比溶液中H⁺浓度值固定不变，即为定值，因此：

$$\phi_{\text{膜}} = K + 0.0592 \lg c_{\text{H}^+, \text{外}} = K - 0.0592 \text{pH}_{\text{外}}$$





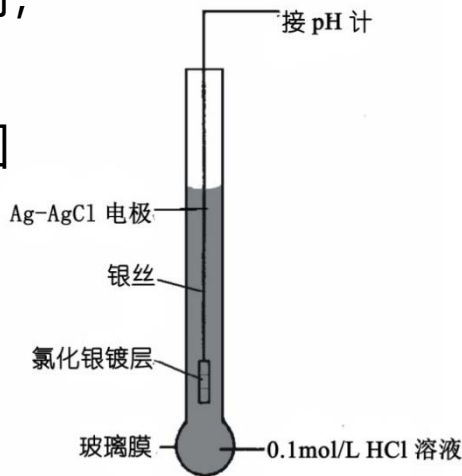
学习情境一 电位分析法仪器的认知与操作

酸差

- **定义**：电极在测定 $\text{pH} < 1$ 的溶液时测得的 pH 比实际值偏高，这种误差称为“酸差”；
- **产生原因**：在强酸溶液中水分子浓度减小，使 H^+ 传递困难， pH 增高；

碱差

- **定义**：在测定 $\text{pH} > 10$ 的溶液时测得的 pH 比实际值偏低，这种误差称为“碱差”；
- **产生原因**：由于 H^+ 浓度太小，其他阳离子在溶液和界面间可能进行交换而使得 pH 偏低，主要是 Na^+ 的干扰较显著，这种误差又称为“钠差”。





学习情境一 电位分析法仪器的认知与操作

使用玻璃电极时还应注意如下事项:

- 使用前要仔细检查所选电极的球泡是否有裂纹，内参比电极是否浸入内参比溶液中，否则不能使用。若内参比溶液内有气泡，应稍晃动以除去气泡。
- 初次使用或久置重新使用玻璃电极时，应将电极玻璃球泡浸泡在蒸馏水或0.1 mol/L HCl溶液中活化过夜。玻璃电极的使用期一般为一年。在长期使用或贮存中会“老化”，老化的电极不能再使用。
- 玻璃电极玻璃膜很薄，容易因为碰撞或受压而破裂，使用时必须特别小心。玻璃球泡沾湿时可以用滤纸吸去水分，但不能擦拭。
- 玻璃球泡不能用浓 H_2SO_4 溶液、洗液或浓乙醇洗涤，也不能用于含氟较高的溶液中，否则电极将失去功能。





学习情境一 电位分析法仪器的认知与操作

③敏化离子选择性电极

敏化离子选择性电极是在基本电极上覆盖一层膜或其他活性物质，通过电极界面的某种反应，将试液中待测物质转变成能被基本电极响应的离子。这类电极主要有气敏电极、生物膜电极等。

常见的气敏电极如 CO_2 气敏电极，它是用 pH 玻璃电极作为指示电极，中介液为 0.01 mol/L 的碳酸氢钠。二氧化碳与水作用生成碳酸，从而影响碳酸氢钠的电离平衡来指示 CO_2 。以香蕉组织为敏感膜做成的生物膜组织电极，可以测定食品中草酸和儿茶酚的含量。以猪肝组织做成的组织电极可以测定猪肝中丝氨酸的含量。





学习情境一 电位分析法仪器的认知与操作

(二)酸度计和离子计

定义：

酸度计和离子计是一种高阻抗的电子管或晶体管式的直流毫伏计。

作用：

既可以测量溶液的酸度以及待测离子的浓度，又可以用作毫伏计测量电池电动势。

分类：

可分为普通型、精密型和工业型3类，读数精度在 $0.1 \sim 0.001\text{pH}$ 之间。

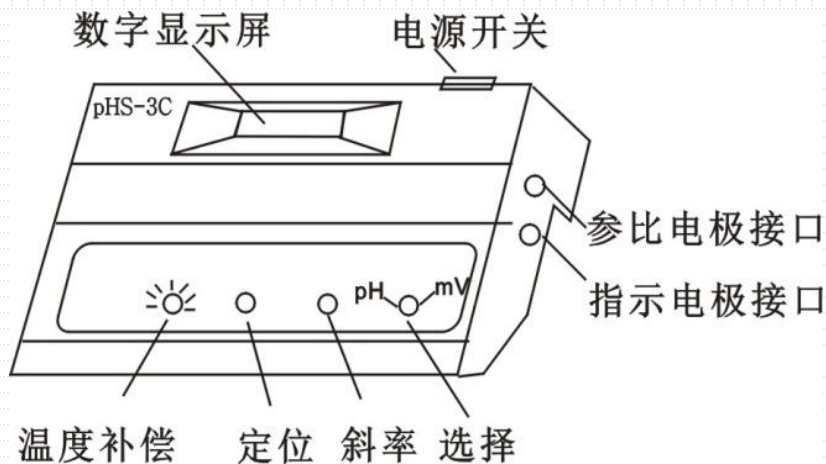




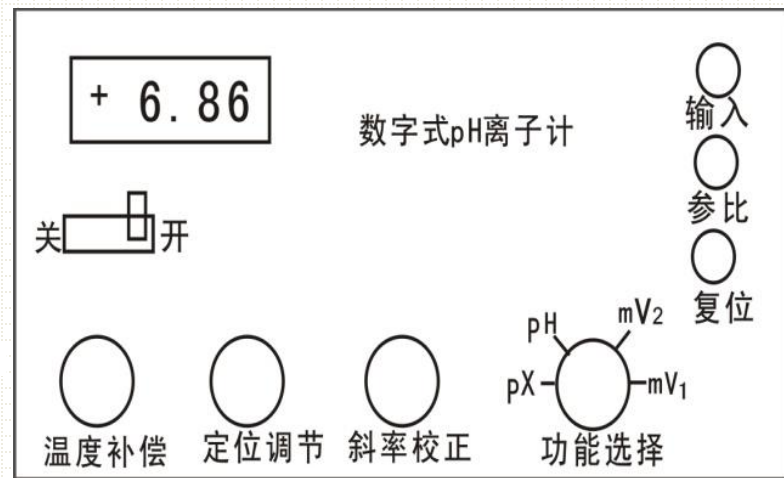
学习情境一 电位分析法仪器的认知与操作

(二)酸度计和离子计

PHS-3C型酸度计和数字式pH离子计的结构示意图如下：



(a) PHS-3C型酸度计



(b) 数字式离子计

图3-7 常用酸度计和离子计结构示意图





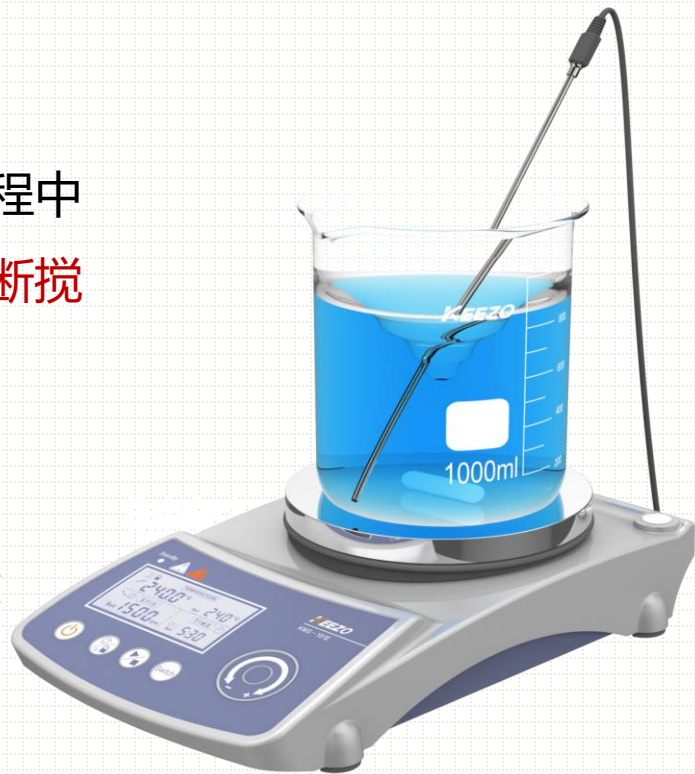
学习情境一 电位分析法仪器的认知与操作

(三)电磁搅拌器

为有效缩短电极的响应时间，在测量过程中需要利用电磁搅拌器对测试溶液进行不断搅拌。

(四)试液容器

用于盛放待测液，与电极和高阻抗毫伏计构成原电池。





学习情境一 电位分析法仪器的认知与操作

(五) 滴定装置

在使用电位滴定法测定溶液中离子浓度时还要用到相应的**滴定装置**。

常用的滴定装置为滴定管，根据被测物质的含量，可选用**常量滴定管或微量滴定管、半微量滴定管**。

对于**手动电位滴定仪**，选用**普通电位滴定管**；对于**自动电位滴定仪**，在滴定管末端连接电磁阀可以控制的橡皮管道，管下端接上毛细管，**通过电磁阀控制进行连续滴定或自动滴定**。





学习情境一 电位分析法仪器的认知与操作

二、测量仪器使用方法

(一)酸度计的使用

1. 仪器使用前准备

打开仪器电源开关预热20min。

检查、处理pH玻璃电极和饱和甘汞电极后，将电极对装在电极夹上，接上电极导线。





学习情境一 电位分析法仪器的认知与操作

2. 溶液pH的测量

(1) 仪器的校正

根据GB/T 9724-2007规定，校正酸度计方法有“一点校正法”和“二点校正法”两种。实验中常采用二点校正法。二点校正法则是先用一种pH接近7的标准缓冲溶液“定位”，再用另一种接近被测溶液pH的标准缓冲液调节“斜率”调节器，使仪器显示值与第二种标准缓冲液的pH相同(此时不动定位调节器)。经过校正后的仪器就可以直接测量被测试液。





学习情境一 电位分析法仪器的认知与操作

以二点校正法为例校正酸度计:

将电极对插入一个 $\text{pH}=6.86$ (25°C) 的标准缓冲溶液中, 将功能键选择“ pH ”位置, 调节“温度”调节器使仪器显示该标准缓冲溶液的温度值。将“斜率”调节器顺时针转到最大位置, 轻摇试杯, 待电极达到平衡后, 调节“定位”调节器, 使仪器读数为该标准缓冲溶液 pH 值6.86。

取出电极对, 用蒸馏水清洗电极, 并用滤纸吸干, 再插入另一接近待测溶液 pH 的标准缓冲溶液 (常用 25°C 时, pH 为4.01或9.18) 中。保持“定位”调节器位置不动, 旋动“斜率”调节器, 使仪器显示为该标准缓冲溶液在测量温度下的 pH 值。校正结束后, “定位”和“斜率”调节器均不能再动。移去标准缓冲溶液, 清洗电极, 并用滤纸吸干电极外壁水。





学习情境一 电位分析法仪器的认知与操作

(2) 测量试液的pH

测出待测试液的温度，调节“温度”调节器使仪器显示该温度。将电极插入被测试液中，轻摇试杯以促使电极平衡。待数字显示稳定后读取并记录被测试液的pH值。平行测定两次，并记录。





学习情境一 电位分析法仪器的认知与操作

(二) PXJ型数字式离子计的使用方法

1. 将离子性选择电极、参比电极依次接在仪器上，将仪器选择开关拨至pX挡，打开电源开关。调节温度补偿至当前溶液的温度。
2. 选择两种已知pX的标准溶液，使得被测对象的pX在两标准溶液的 pX之间。将电极浸入浓度较大的一种标准溶液中，调节定位旋钮使仪器显示为零。
3. 将指示电极和参比电极用蒸馏水冲洗干净，并擦干，插入浓度较小的溶液中，调节斜率旋钮使显示器上指示值为另种标准溶液pX之差 ΔpX 值。将两电极仍插入该溶液中，接着再调定位调节器使显示器指示出该溶液的pX值，此时斜率补偿及定位调节完毕。在测量过程中，该两旋钮应保持不动。





学习情境一 电位分析法仪器的认知与操作

(三) 自动电位滴定仪的使用方法

1. 自动电位滴定仪的介绍

普通电位滴定法是手工进行滴定操作，并随时测量、记录滴定池的电位，然后通过绘图法或计算法来确定终点，手续烦琐且费时。随着电子技术和自动化技术的发展，出现了以仪器代替手工滴定的自动电位滴定仪。这种方法是根据预先滴定标准样品获得的经验，以化学计量点处的电动势作为终点电动势，滴定终点即根据滴定至终点的电动势而确定的。自动电位滴定仪有多种型号，如 ZD 系列和 MIA 系列，目前使用较普遍的是 ZD-2 型自动电位滴定仪。





学习情境一 电位分析法仪器的认知与操作

(1) ZD-2 型自动电位滴定仪的原理及构造

ZD-2型自动电位滴定仪是由ZD-2型滴定计和ZD-1型滴定装置通过双头连接插塞线组合而成。它是根据“终点电位补偿”的原理设计的，即将滴定电池两极间电位差同预设的某一终点电位差相比较，两信号差值经放大后用来控制滴定速度。近终点时滴定速度降低，终点时自动停止滴定，最后由滴定管读取终点滴定剂消耗体积。其基本装置见图3-8。

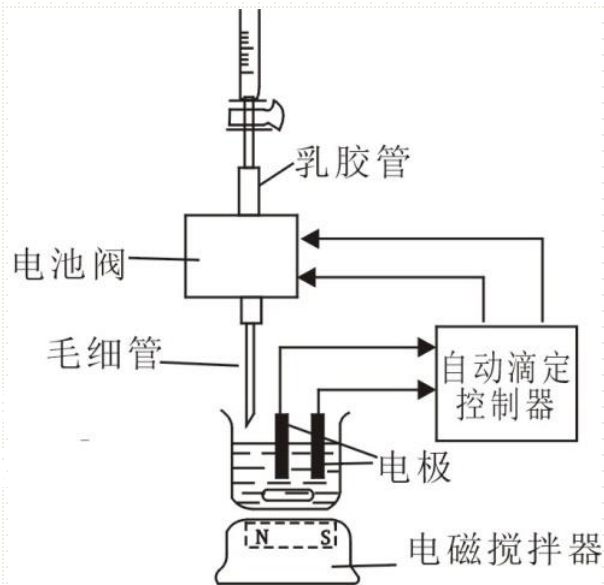


图3-8 自动电位滴定装置示意图





学习情境一 电位分析法仪器的认知与操作

进行自动电位滴定前，先将仪器的比较电位调到预先用手动方法测出的终点电位上，滴定开始后至滴定终点前，设定的终点电位与滴定池两极电位差不相等，控制器向电磁阀发出吸通信号，使滴定剂逐渐滴入被测溶液中。当接近终点时，两者的电位差值逐渐减小，电磁阀吸通时间逐渐缩短，滴定剂加入速度逐渐缓慢。到达滴定终点时，设定的电位值与滴定池两极电位差相等，控制器无电位差信号输出，电磁阀关闭，终止滴定。

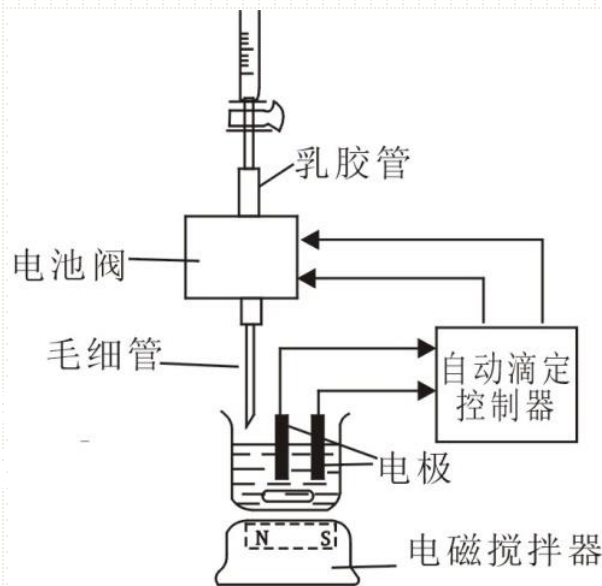


图3-8 自动电位滴定装置示意图

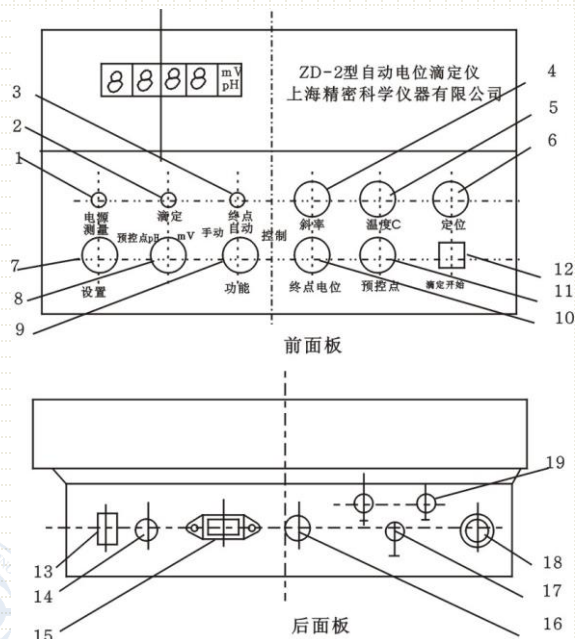




学习情境一 电位分析法仪器的认知与操作

(2) 仪器主要调节钮和开关的作用

ZD-2型自动电位滴定仪的前后面板示意图见图3-9。



- 1-电源指示灯；2-滴定指示灯；3-终点指示灯；
4-斜率补偿调节旋钮；5-温度补偿调节旋钮；
6-定位调节旋钮；7-“设置”选择开关；8-
“pH/mV”选择开关；9-“功能”选择开关；
10-“终点电位”调节旋钮；11-“预控点”调节
旋钮；12-“滴定开始”按钮；13-电源开关；
14-保险丝座；15-电源插座；16-电磁阀接口；
17-接地接线柱；18-电极插口；19-记录仪输出

图3-9 ZD-2型自动电位滴定仪的面板示意图



学习情境一 电位分析法仪器的认知与操作

ZD-2型主要部件调节钮和开关的作用简要介绍如下：

- “**斜率补偿**”调节旋钮、“**定位**”调节旋钮，“**温度补偿**”调节旋钮：pH标定及测量时使用。
- “**设置**”选择开关：此开关有“**终点**”、“**测量**”、“**预控点**”三档。当开关置“**终点**”时，可配合pH / mV开关进行终点mV值或pH值设定。此开关置“**测量**”时，进行mV或pH测量。此开关置于“**预控点**”时，可进行pH或mV的预控点设置。
- “**功能**”选择开关：此开关有“**手动**”、“**自动**”、“**控制**”三档。当开关置于“**手动**”时，可进行手动滴定；置“**自动**”时，进行预设终点滴定，到终点后，滴定终止，滴定灯亮；若开关置于“**控制**”时，进行pH或由mV控制滴定，到达终点pH或mV值后，仪仍处于准备滴定状态，滴定灯始终不亮。
- “**终点电位**”调节旋钮：用于设置终点电位或pH值。





学习情境一 电位分析法仪器的认知与操作

ZD-2型主要部件调节钮和开关的作用简要介绍如下：

- “**预控点**”调节旋钮：用于设置预控点mV和pH值。当预控点离终点较远时，滴定速度快；当到达预控点后，滴定速度减慢。如设置预控点为100mV，仪器将在离终点100mV时自动从快滴转为慢滴。预控点设置大小取决于化学反应的性质，即滴定突跃的大小。一般氧化还原滴定、强酸强碱中和滴定和沉淀滴定可选择预控点值小一些，弱酸强碱、强酸弱碱中和滴定可选择中间预控点值；而弱酸弱碱滴定需选择大预控点值。
- “**滴定开始**”按钮：“功能”开关置于“自动”或“控制”时，按下此按钮，滴定开始。“功能”开关置于“手动”时，按下此按钮，滴定进行，放开此按钮，滴定停止。





学习情境一 电位分析法仪器的认知与操作

2. ZD-2 型自动电位滴定仪的使用方法

(1) 电位滴定前的准备工作

- ①按说明书的要求将仪器安装连接好，通电预热15min。
- ②在滴定管内装入标准滴定溶液，用滴定管内的标准滴定溶液将电磁阀橡皮管冲洗3~4次，再向滴定管内倒入标准滴定溶液，并将滴定管液面调至0.00刻度。应当注意：电磁阀橡皮管内不能有气泡。
- ③取一定量的试液于试杯中，在试杯中放入清洗过的搅拌子，再将试杯放在搅拌器上。同时将处理好的电极夹在电极夹上，并将电极头浸入试液中。





学习情境一 电位分析法仪器的认知与操作

(2) 终点设定

将“设置”选择开关置于“终点”，“pH / mV”开关置“mV”，“功能”开关置于“自动”，调节“终点电位”旋钮，使显示屏显示所要设定的终点电位值。注意：终点电位选定后，“终点电位”旋钮不可再动。

(3) 预控点设定

将“设置”选择开关置于“预控点”，调节“预控点”旋钮，使显示屏显示所要设定的预控点数值。注意：预控点选定后，“预控点”调节旋钮不可再动。





学习情境一 电位分析法仪器的认知与操作

(4) 将“设置”选择开关置于“测量”，打开电磁搅拌器电源，调节转速使搅拌从慢逐渐加快至适当转速。

(5) 按下“滴定开始”按钮，仪器即开始滴定，滴定指示灯闪亮，滴定管中的标准滴定溶液快速滴下，在接近终点时，滴定速度减慢。到达终点后，滴定指示灯不再闪亮，过10s左右，终点指示灯亮，滴定结束。

注意：到达终点后，不可再动“滴定开始”按钮，否则仪器将认为另一极性相反的滴定开始，从而继续进行滴定。

(6) 记录滴定管内标准滴定溶液的消耗读数。





学习情境一 电位分析法仪器的认知与操作

三、测量仪器的维修与保养

- 1.仪器应安放在干燥，无振动，无酸碱腐蚀性气体，环境温度稳定（一般在5-45℃之间）的地方。
- 2.仪器的输入端（指示电极插座）必须保持干燥清洁。仪器不用时，将Q9短路插头插入插座，防止灰尘及水汽浸入。
- 3.仪器应在通电预热后进行测量。长时间不用的仪器预热时间要长。平时不用时，最好每隔1-2周通电一次，以防潮而影响仪器的性能。
- 4.仪器使用时，各调节器的旋动不可用力过猛，按键开关不要频繁按动，以免发生机械故障或破损。调节器不可旋动过位，以免损坏电位器。





学习情境一 电位分析法仪器的认知与操作

三、测量仪器的维修与保养

- 5.测量时，电极引入导线应保持静止，否则会引起测量不稳定。
- 6.仪器不能随便拆卸。每隔一年应有计量部门或有资格的单位进行检定，检定合格后方可使用。
- 7.取下电极套后，应避免电极的敏感玻璃泡与硬物接触，因为任何破损或擦毛都将使电极失效。
- 8.复合电极的外参比(或甘汞电极)应经常注意有饱和氯化钾溶液、补充液可以从电极上端小孔加入。
- 9.电极应避免长期浸在蒸馏水、蛋白质溶液和酸性氟化物溶液中。





学习情境一 电位分析法仪器的认知与操作

四、常见故障的分析和排除

1. 若电源接通，但显示屏数字乱跳。故障原因可能是仪器输入端开路，这时应该插上短路插头或电极插头。
2. 定位器能调pH 6.86，但不能调pH 4.01。故障原因可能是电极失效或pH标准缓冲溶液配制不准。排除方法是更换电极或重新配制pH标准缓冲液。
3. 斜率调节器不起作用，旋动时仪器读数不变。原因可能是斜率电位器坏，此时应该更换斜率电位器。





学习情境一 电位分析法仪器的认知与操作

四、常见故障的分析和排除

4. 滴定灯闪亮，但无滴液滴下，而电磁阀插头连接无误，这时可调节电磁阀上的支头螺丝，使电磁阀未开启时滴液不能滴下，并调节至适当流量。
5. 电磁阀关闭时，仍有滴液滴下，可重新调节电磁阀上的支头螺丝，如仍不能排除故障，则说明橡皮管道久用变形、弹性变差或橡皮管道安装位置不合适。可拆开电磁阀，变动橡皮管的上下位置或更换橡皮管道。





学习情境二

电位分析法的实验技术



学习情境二 电位分析法的实验技术

一、电位滴定法终点的确定方法

进行电位滴定时,每加一次定量的标准滴定溶液 V ,就测量一次电动势 E ,记录每次滴加标准滴定溶液的体积及测得的电池电动势值。根据所得的 E 和 V 来确定滴定终点。

电位滴定法确定终点的方法通常有三种,即 $E-V$ 曲线法, $\Delta E/\Delta V-V$ 曲线法和二级微商法。

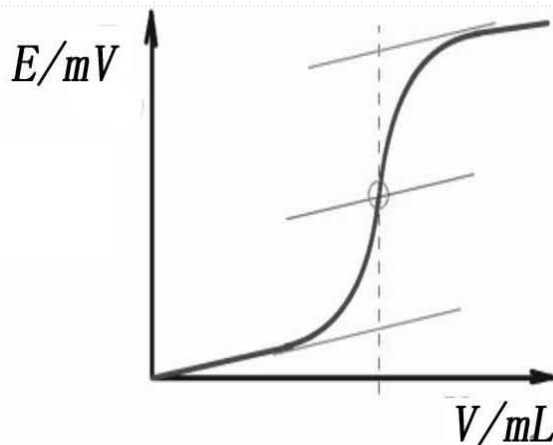




学习情境二 电位分析法的实验技术

(一) $E-V$ 曲线法

以加入标准滴定溶液的体积 $V(\text{mL})$ 为横坐标,以相应的电动势 $E(\text{mV})$ 为纵坐标,绘制 $E-V$ 曲线。 $E-V$ 曲线上的转折点(又称拐点,指曲线的最大斜率上)所对应的滴定体积即终点时标准滴定溶液所消耗体积 V_e 。拐点的位置也可由作图法求得:作两条与滴定曲线相切的平行线,并在两条切线间作一条与两切线等距离的平行线,如图 3-10 (a)所示,这条平行线与 $E-V$ 曲线的交点即为电势滴定终点,对用的体积即为滴定重点所消耗的滴定剂体积。 $E-V$ 曲线法简单,但是准确性较差。



(a) $E-V$ 曲线

图3-10 电位滴定终点确定的三种方式



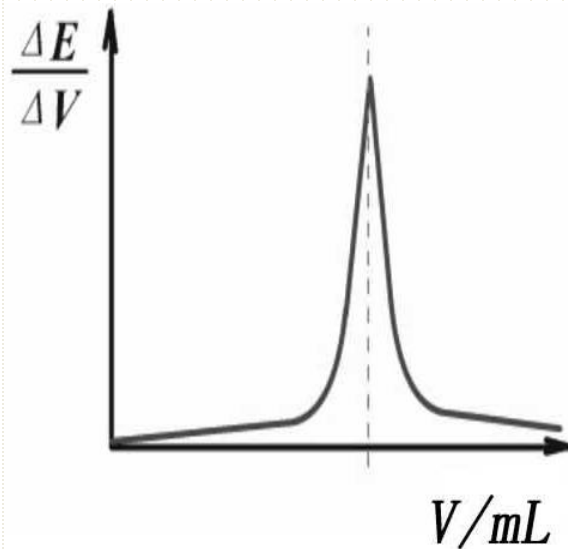


学习情境二 电位分析法的实验技术

(二) $\Delta E / \Delta V - V$ 曲线法

此法又称一级微商法。

$\Delta E / \Delta V$ 为单位体积标准滴定溶液引起电极电位的变化值。将一系列的 $\Delta E / \Delta V$ 对 V 作图,可得到一条呈峰状的曲线,如图3-10(b)所示,曲线最高点由实验点连线外推得到,其对应的体积为滴定终点时标准滴定溶液所消耗的体积(V_e)。可见,此法比较准确,但需进一步处理数据。



(b) $\Delta E / \Delta V - V$ 曲线

图3-10 电位滴定终点确定的三种方式





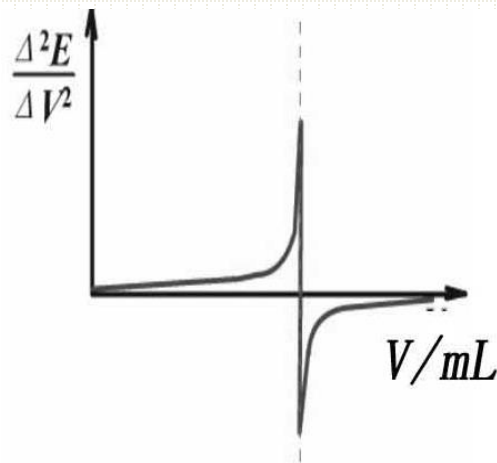
学习情境二 电位分析法的实验技术

(三) $\Delta^2 E / \Delta V^2 - V$ 曲线法

此法又称二级微商法。计算二级微商 $\Delta^2 E / \Delta V^2$ 值,用 $\Delta^2 E / \Delta V^2$ 对滴定体积 V 作图,得到如图3-10(c)所示的二级微商曲线。此法的依据是一级微商曲线的极大值点对应的是终点体积,则二级微商($\Delta^2 E / \Delta V^2$)零点对应的体积也是终点体积(V_e)。图中曲线最高点和最低点的连线与横坐标的交点,即 $\Delta^2 E / \Delta V^2 = 0$ 所对应的体积为终点体积 V_e 。以上即二级微商法求终点体积。

$\Delta^2 E / \Delta V^2$ 由下式计算:

$$\Delta^2 E / \Delta V^2 = \frac{\left(\frac{\Delta E}{\Delta V}\right)_2 - \left(\frac{\Delta E}{\Delta V}\right)_1}{\Delta V}$$



(c) $\Delta^2 E / \Delta V^2 - V$ 曲线

图3-10 电位滴定终点确定的三种方式





学习情境二 电位分析法的实验技术

二、定量分析方法

测定离子浓度的定量分析方法主要有标准曲线法、标准加入法、格式作图法等。

在实际测量中，为了调节溶液在合适的pH范围内和消除杂质对反应的干扰，实验测定过程中要加入总离子强度调节缓冲剂，其英文缩写为“TISAB”。





学习情境二 电位分析法的实验技术

二、定量分析方法

“TISAB”的作用主要有：

- 1 保持待测试液和标准溶液有较大且相对稳定的离子强度，使各溶液体系中被测离子的浓度近视等同于离子活度；
- 2 保持待测试液和标准溶液在合适的pH范围内，满足离子选择性电极的要求；
- 3 掩蔽干扰离子，消除共存离子的干扰。





学习情境二 电位分析法的实验技术

(一) 标准曲线法

- 标准曲线法广泛用于试样中待测离子浓度的测定。
- 实际操作时，配制一系列含有不同浓度的待测离子的标准溶液，在各标准溶液中依次加入相同量TISAB，将离子选择性电极和参比电极依次插入各标准溶液中，在同一条件下，测出各标准溶液的电动势 E ，然后以所测得电动势 E 为纵坐标，以浓度的对数 $\lg c_i$ (或负对数值)为横坐标，绘制 $E-\lg c_i$ 的关系曲线。

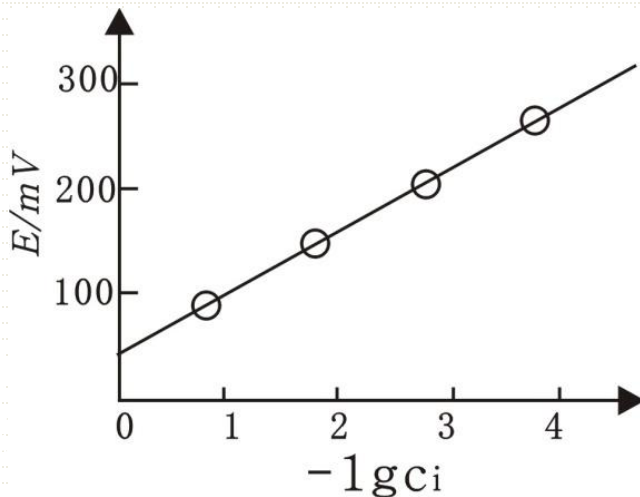


图3-13 $E-\lg c_i$ 的关系曲线图





学习情境二 电位分析法的实验技术

(一) 标准曲线法

- 在相同的条件下测出待测溶液的电动势 E_x 值, 再从所绘制的标准曲线上查出 E_x 所对应的 $\lg c_x$, 通过数学运算换算为待测离子的浓度值 c_x 。
- 标准曲线法主要适用于大批同种试样的测定。

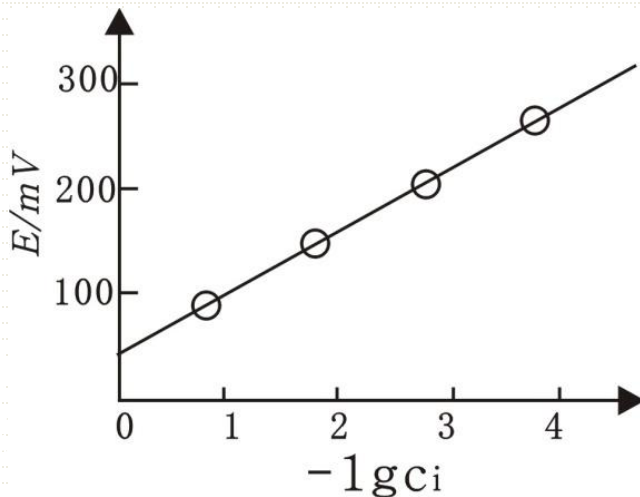


图3-13 E- $\lg c_i$ 的关系曲线图





学习情境二 电位分析法的实验技术

(一) 标准曲线法

- 对于要求不高的少数试样，也可用与pH测定原理相似的直接比较法来测定。即配制一个浓度与待测试液相近的标准溶液，在相同条件下，分别测出 E_s 与 E_x ，然后通过公式计算求出。

$$\lg c_x = \lg c_s + \frac{E_x - E_s}{S}$$

- 式中， S 为电极的斜率，其值可通过两份不同浓度标准溶液在相同条件下测量出的 E 值用

$$S = \frac{E_1 - E_2}{\lg c_1 - \lg c_2} \text{ 求得。}$$

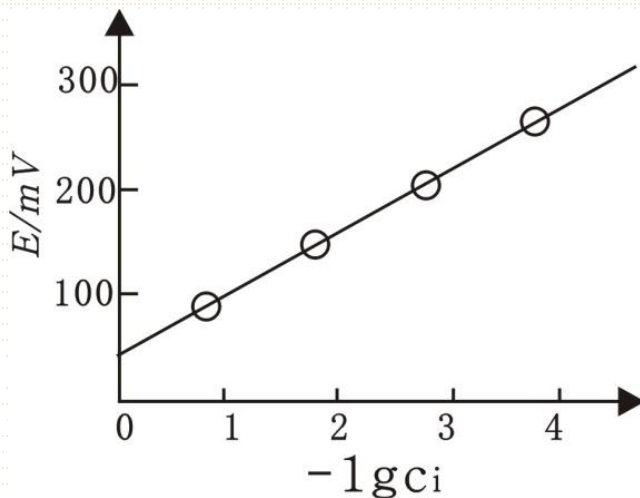


图3-13 E - $\lg c_i$ 的关系曲线图





学习情境二 电位分析法的实验技术

(二) 标准加入法

标准加入法又称为**增量法或添加法**，即将一定体积（小体积）和一定浓度（大浓度）的标准溶液加入到一定体积的样品溶液中，分别测量标准加入前后的电动势 E ，从而求出待测液浓度值 c_x 。具体做法如下：

设某试液体积为 V_x ，其待测离子浓度为 c_x ，在一定条件下测得其电动势为 E_x ，则：

$$E_x = K + \frac{2.303RT}{nF} \lg c_x$$





学习情境二 电位分析法的实验技术

(二) 标准加入法

向该溶液中准确加入一小体积 V_s (约为 V_x 的1/100) , 浓度为 c_s (约为 c_x 的100倍) 的待测离子标准溶液, 在相同实验条件下, 测得电池电动势 E_{x+s} 为:

$$E_{x+s} = K + \frac{2.303RT}{nF} \lg \frac{c_x V_x + c_s V_s}{V_x + V_s}$$

则两次电动势之差为:

$$\Delta E = E_{x+s} - E_x = \frac{2.303RT}{nF} \lg \frac{c_x V_x + c_s V_s}{(V_x + V_s) c_x}$$





学习情境二 电位分析法的实验技术

(二) 标准加入法

$$\text{令 } S = \frac{2.303RT}{nF}$$

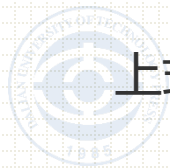
上述公式经整理得：
$$c_x = \frac{c_s V_s}{V_x + V_s} \left(10^{\Delta E/S} - \frac{V_x}{V_x + V_s} \right)^{-1}$$

标准加入法的优点是，只需要一种标准溶液，溶液配制简便，适于组成复杂的个别试样的测定，测定准确度高。

由于 $V_x \gg V_s$ ，可认为加入前后溶液体积基本不变，则 $V_x + V_s \approx V_x$

$$\text{令 } \Delta c = \frac{c_s V_s}{V_x}，\text{ 可得如下近似公式： } c_x = \Delta c (10^{\Delta E/S} - 1)^{-1}$$

上式表明，只要测出 ΔE 和 S ，就可以计算出待测溶液浓度值 c_x 。





学习情境二 电位分析法的实验技术

(三)格氏作图法

- 格氏(Gran)作图法又叫连续标准加入法。具体操作是：在浓度为 c_x 体积为 V_x 的待测试液中连续多次加入浓度为 c_s 的待测离子标准溶液，每加一次待测离子标准溶液 V_s mL，就测量一次电动势 E ，再根据一系列的 E 值对应的 V_s 作图求得待测离子浓度。根据测定原理，则：

$$(V_x + V_s)10^{E/S} = (c_x V_x + c_s V_s)10^{K/S}$$





学习情境二 电位分析法的实验技术

(三)格氏作图法

- 实际操作时，通常是向试液中连续加入3~5次标准溶液。分别测定电动势E。然后以 $(V_x + V_s)10^{E/S}$ 为纵坐标，以加标准溶液体积 V_s 为横坐标作图，得一直线，如图3-12所示。将直线延长，与横坐标相交于 V_e (为负值)。
- 此时 $(V_x + V_s)10^{E/S} = 0$ 即： $c_x V_x + c_s V_e = 0$ 则：

$$c_x = -\frac{c_s V_e}{V_x}$$

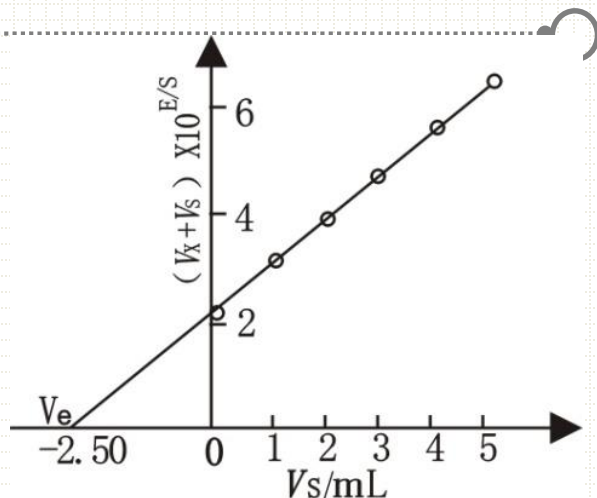


图3-14 格氏作图法

格氏作图法具有简便、准确及灵敏度高的特点，尤其适于低浓度物质的测定。如果利用格氏坐标纸作图，则可以避免 $10^{E/S}$ 数学计算，加快分析速度。





学习情境三

电位分析法在食品分析中的应用



学习情景三 电位分析法在食品分析中的应用

● 典型实例

食品中总酸含量的测定 [GB/T 12456—2021 (第三法)]

食品中的有机酸,直接影响食品的风味、色泽、稳定性和品质。食品中的酸度通常用总酸度(滴定酸度)、有效酸度、挥发性酸度来表示。总酸度是指食品中所有酸性物质的总量,包括已离解的酸浓度和未离解的酸浓度,国标上采用标准碱液来滴定,并以样品中主要代表酸的百分含量表示。有效酸度指样品中呈离子状态的氢离子的浓度,用pH计采用直接电位法进行测定,用pH来表示。挥发性酸度指食品中易挥发部分的有机酸酸度,如乙酸、甲酸等,可用直接或间接法测定。GB/T 12456-2021《食品安全国家标准 食品中总酸的测定(第三法)》采用自动电位滴定法测定食品中总酸含量。





学习情景三 电位分析法在食品分析中的应用

1. 方法原理

根据酸碱中和原理,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定试液中的酸,中和试样溶液至pH为8.2时,确定为滴定终点。按碱液的消耗量计算食品中的总酸含量。

2. 试剂和溶液

(1) 试剂和分析用水

所有试剂均使用分析纯试剂;分析用水应符合 GB/T 6682—2008规定的二级水规格或蒸馏水,使用前应经煮沸15min以逐出二氧化碳,冷却,密闭。

(2) 10g/L 酚酞指示液

称取1g酚酞,溶于乙醇(95%),用乙醇(95%)稀释至100mL。





学习情景三 电位分析法在食品分析中的应用

2. 试剂和溶液

(3) 0.1mol/L 氢氧化钠标准滴定溶液

- **配制:**称取110g氢氧化钠,溶于100mL无二氧化碳的水中,摇匀,注入聚乙烯容器中,密闭放置至溶液清亮。用塑料管量取上清液5.4mL,用无二氧化碳的水稀释至1000mL,摇匀。
- **标定:**称取于105~110℃电烘箱中干燥至恒重的工作基准试剂邻苯二甲酸氢钾0.75g,加无二氧化碳的水50mL,溶解,加2滴酚酞指示液(10g/L),用配制好的氢氧化钠溶液滴定至溶液呈粉红色,并保持30s。同时做空白实验。





学习情景三 电位分析法在食品分析中的应用

2.试剂和溶液

(3) 0.1mol/L氢氧化钠标准滴定溶液

氢氧化钠标准滴定溶液的浓度 $[c(\text{NaOH})]$ 以摩尔每升(mol/L)表示,按下式计算:

$$c(\text{NaOH}) = \frac{m \times 1000}{(V_1 - V_2)M}$$

式中: c : 氢氧化钠标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

m —基准物质邻苯二甲酸氢钾的质量,g;

V_1 —氢氧化钠标准滴定溶液的用量,mL;

V_2 —空白实验中氢氧化钠标准滴定溶液的用量,mL;

M —邻苯二甲酸氢钾的摩尔质量, g/mol [$M(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4)=204.22$].





学习情景三 电位分析法在食品分析中的应用

2.试剂和溶液

(4) 0.01 mol/L**氢氧化钠标准滴定溶液**

量取100 mL 0.1mol/L氢氧化钠标准滴定溶液稀释至1000mL(临用时稀释)。

(5) 0.05 mol/L**氢氧化钠标准滴定溶液**

量取100 mL 0.1mol/L氢氧化钠标准滴定溶液稀释至200mL(临用时稀释)。





学习情景三 电位分析法在食品分析中的应用

3. 主要仪器和设备

- (1) **分析天平**：感量0.01g和0.1mg。
- (2) **电位滴定仪**。
- (3) **电磁搅拌器**。
- (4) **水浴锅**。
- (5) **烧杯**：100mL、150mL、250mL。
- (6) **移液管**：10mL、25mL、50mL、100mL。





学习情景三 电位分析法在食品分析中的应用

4. 试样的制备

(1) 液体样品

不含二氧化碳的样品:充分混合均匀,置于密闭玻璃容器内。

含二氧化碳的样品:至少取200g样品(精确到0.01g)于500mL烧杯中,在减压下摇动3min~4min,以除去液体样品中的二氧化碳。

(2) 固体样品

取有代表性的样品至少200g(精确到0.01g),置于研钵或组织捣碎机中,加入与样品等量的无二氧化碳水,用研钵研碎或用组织捣碎机捣碎,混匀成浆状后置于密闭玻璃容器内。

(3) 固液混合样品

按样品的固、液体比例至少取200g(精确到0.01g),用研钵研碎或用组织捣碎机捣碎,混匀后置于密闭玻璃容器。





学习情景三 电位分析法在食品分析中的应用

5. 试液的制备

(1) 总酸含量小于或等于4g/kg的试样

将试样用快速滤纸过滤,收集滤液,用于测定。

(2) 总酸含量大于或等于4g/kg的试样

①液体样品

称取25g(精确至0.01g)或用移液管吸取25.0mL试样至250mL容量瓶中,用无二氧化碳的水定容至刻度,摇匀。用快速滤纸过滤,收集滤液,用于测定。

②其他样品

称取25g试样(精确至0.01g),置于150mL带有冷凝管的锥形瓶中,加入约50mL 80°C无二氧化碳的水,混合均匀,置于沸水浴中煮沸30min(摇动2次~3次,使试样中的有机酸全部溶解于溶液中),取出,冷却至室温,用无二氧化碳的水定容至250mL,用快速滤纸过滤,收集滤液,用于测定。





学习情景三 电位分析法在食品分析中的应用

6. 分析步骤

(1) 样品测量

根据试样总酸的可能含量,使用移液管吸取25mL、50mL或者100mL试液,置于150mL烧杯中。将盛有试液的烧杯放到搅拌器上,浸入pH玻璃电极和加液管路。启动全自动电位滴定仪,开动搅拌器,迅速用0.1mol/L氢氧化钠标准滴定溶液(若为白酒等样品总酸 $\leq 4\text{g/kg}$ 的,可用0.01 mol/L或0.05 mol/L氢氧化钠标准滴定溶液)滴定,直至溶液的pH达到终点时,记录消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积数值 V_3 。

同一被测样品应测定两次。

(2) 空白试验

按6- (1) 的操作,用同体积无二氧化碳的水代替试液做空白试验,记录消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积数值 V_4 。





学习情景三 电位分析法在食品分析中的应用

7. 结果计算

食品中总酸的含量以质量分数 X_1 计，数值以克每千克 (g/kg) 表示，按下式计算：

$$X = \frac{[c \times (V_3 - V_4)] \times K \times F}{m} \times 1000$$

式中：

X：试样中总酸的含量，g/kg (g/L)；

C：氢氧化钠标准滴定溶液的实际浓度，mol/L；

V3：滴定试液时消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积，mL；

V4：空白试验时消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积，mL；

K—酸的换算系数：苹果酸，0.067；乙酸，0.060；酒石酸，0.075；柠檬酸，0.064；
柠檬酸，0.070（含一分子结晶水）；乳酸，0.090；盐酸，0.036；磷酸，0.049；

F—试液的稀释倍数；

m—试样的质量的数值，单位为克 (g) 。





学习情景三 电位分析法在食品分析中的应用

8. 精密度

① 计算结果

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，计算结果表示到小数点后两位。

② 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%



THANKS

谢谢观赏!



大连理工大学出版社

地址：大连市软件园路80号

发行：0411-84708842

