

## 两种方法标定盐酸标准溶液的结果比较

彭杨思,赵婷,章骅,刘旻,郑文杰  
(天津出入境检验检疫局,天津 300456)

**摘要:**利用自动电位滴定法与人工滴定法分别标定盐酸标准溶液,对标定的结果进行比较,以确定两种方法标定结果的差异。采用自动电位滴定法与 GB/T 601-2002 和 GB/T 5009.1-2003 中盐酸标准溶液的标定的规定方法,以无水碳酸钠为基准物质,标定盐酸的浓度。结果表明:两种方法标定高浓度和低浓度的盐酸溶液,最终结果没有差别。计算标准偏差和相对标准偏差,自动滴定法在标定高浓度盐酸标准溶液中精密度显著优于人工滴定法。

**关键词:**自动电位滴定法;电位突跃;等当点;人工滴定法;标定;盐酸标准溶液;混合指示剂

### COMPARISON OF TWO METHODS OF TITRATION CALIBRATION RESULTS OF HYDROCHLORIC ACID STANDARD SOLUTION

PENG Yang-si, ZHAO Ting, ZHANG Hua, LIU Yang, ZHENG Wen-jie  
(Tianjin Entry-Exit Inspection And Quarantine Bureau, Tianjin, 300453, China)

**Abstract:** Use automatic potentiometric titration and manual titration separately to calibrate hydrochloric acid standard solution, compare the result, in order to confirm the difference of calibrating results between the two kinds of methods. The method adopts the automatic potentiometric titration and calibrating method of hydrochloric acid standard solution provided by GB/T 601-2002 and GB/T 5009.1-2003, with anhydrous sodium carbonate for primary standard substance to calibrate the concentration of hydrochloric acid. Using two kinds of method to calibrate high concentration and low concentration hydrochloric acid solution, the results indicate there are no apparent differences. Furthermore, automatic potentiometric titration shows remarkable advantage than manual titration in calibrating high concentration of hydrochloric acid by comparing the standard deviation and relative standard deviation of the results of two methods.

**Key words:** automatic potentiometric; EVAL break; equivalent point; manual titration; calibrate; hydrochloric acid standard solution; mixed indicator

在定量分析中,盐酸标准溶液采用间接法配制,需要对配制的溶液进行标定。是否能够准确标定标准溶液直接影响到以后定量分析的结果。传统的酸碱滴定法利用在化学计量点附近变色的指示剂判断滴定是否到达终点,但是指示剂的变色范围通常只是在反应的化学计量点附近而不是反应终点的理论 pH 值,因此指示剂并不能指示真正的反应终点。由于人的个体差异,对颜色变化的敏感程度各不相同,因此在终点判断中会存在系统误差<sup>[1]</sup>。

电位滴定法是以指示电极、参比电极与试液组成电池,然后加入滴定剂进行滴定,记录滴定过程中指示

电极的电极电位的变化。进行电位滴定时,随着滴定剂的加入,待测离子的浓度不断发生变化,在等当点附近离子浓度发生突变,引起电位的突跃,由此确定滴定终点<sup>[2]</sup>。自动电位测定仪在滴定过程中自动记录每次加入一定量的滴定剂相应的电位值,可以自动绘出滴定曲线,找出滴定终点。该方法准确度较高,还适用于难以用指示剂判断终点的浑浊或有色溶液的滴定,也可用于非水溶液的滴定<sup>[2-3]</sup>。

人工滴定法按照 GB/T 601-2002 和 GB/T 5009.1-2003《盐酸标准溶液的配制与标定》的规定方法,以无水碳酸钠为基准物,采用溴甲酚绿-甲基红混合指示剂,溶液滴定至由绿色变为暗红色时加热煮沸 2 min 以去除溶液中的二氧化碳,迅速冷却至室温,继续滴定溶液由绿色变为暗红色,即到滴定终点<sup>[4-5]</sup>。使用电位

作者简介:彭杨思(1969—),男(汉),工程师,学士,主要从事食品理化分析。

滴定法标定盐酸标准溶液是基于滴定过程中电位的变化或发生突跃来确定滴定终点,不使用指示剂,也不需要加热驱赶滴定反应产生的二氧化碳。

为了比较这两种方法的标定结果,我们分别采用自动滴定法和人工滴定法进行 0.1 mol/L 和 0.5 mol/L 盐酸溶液的标定实验。

1 材料与方

1.1 自动电位滴定法

1.1.1 仪器

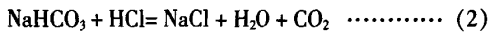
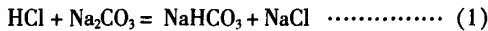
瑞士万通 Metrohm 809Titrand 自动电位滴定仪,螺旋桨搅拌器,20 mL 交换单元,800Dosino 驱动单元,软件程序版本 Tiamo 1.2.1-43, 传感器:pH 复合电极。以上仪器经计量合格。

1.1.2 试剂

270 °C 干燥至恒重的基准无水碳酸钠,蒸馏水(称量的每份基准试剂加 50 mL 水)

1.1.3 试验条件

滴定和测量模式选择 DET 动态等当点滴定,用变化的体积增量来控制滴定剂的加入。盐酸与无水碳酸钠反应如下。



滴定过程出现两个等当点,为加快测定速度,设定预加 20 mL 滴定剂,越过第一个等当点,电位评估时选择最后的等当点作为滴定终点。搅拌器转速设定为 6(默认值 8 相当于 1 000 r/min),控制转速避免产生大量的二氧化碳气体造成溶液溢出。同时做空白试验。

1.2 人工滴定法

按照 GB/T 601-2002 和 GB/T 5009.1-2003 盐酸标准溶液的配制与标定的规定方法标定盐酸溶液。为便于比对,到滴定终点后马上测定溶液的 pH 值。

1.2.1 滴定管

德国 BRAND 50 mL 酸式滴定管,计量合格。

1.2.2 试剂

270 °C 干燥至恒重的基准无水碳酸钠;溴甲酚绿-甲基红混合指示剂(30 mL 溴甲酚绿 2 g/L 与 20 mL 甲基红 1 g/L 混和);蒸馏水。

2 结果与分析

2.1 自动电位滴定法滴定曲线图

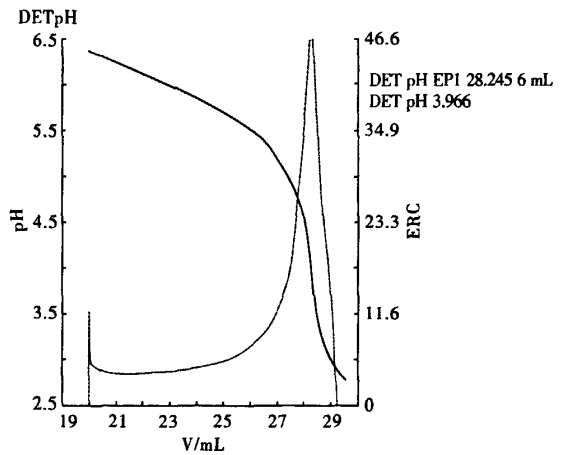


图 1 自动电位滴定法滴定曲线图  
Fig.1 Curve of automatic potentiometric

2.2 两种标定方法标定结果对照(见表 1)

表 1 0.1 mol/L 盐酸标准溶液自动电位滴定法与人工滴定法结果对照

Table 1 Comparison of automatic potentiometric titration and artificial titration of 0.1 mol/L hydrochloric acid standard solution

		自动电位滴定法 Automatic plentiometric titration			人工滴定法 Artificial titration			
序号 No.	无水碳酸钠质量/g Quantity of anhydrous sodium carbonate/g	DET pH 最后等当点 EPI /mL pH of Final Ep	pH pH	标定结果/(mol/L) Calibration result /(mol/L)	无水碳酸钠质量/g Quantity of anhydrous sodium carbonate/g	消耗溶液的体积/mL The volume of solution consumption/mL	滴定终点 pH pH of titration end-pint	标定结果/(mol/L) Calibration result /(mol/L)
1	0.152 3	28.085 9	3.991	0.102 31	0.150 6	27.78	5.002	0.102 29
2	0.155 1	28.608 2	4.071	0.102 29	0.153 8	28.38	4.996	0.102 25
3	0.153 1	28.245 6	3.966	0.102 27	0.152 2	28.08	4.988	0.102 27
4	0.150 6	27.769 8	4.002	0.102 32	0.150 9	27.82	5.004	0.102 34
5	0.151 7	27.994 5	4.020	0.102 24	0.152 9	28.20	5.012	0.102 30
6	0.156 2	28.816 2	4.015	0.102 27	0.154 7	28.50	5.012	0.102 42
7	0.153 3	28.278 3	3.994	0.102 28	0.161 7	29.82	5.020	0.102 31
8	0.150 9	27.825 8	3.987	0.102 32	0.158 2	29.21	4.991	0.102 19
		标定结果/(mol/L) Calibration result/(mol/L)		0.102 3	标定结果/(mol/L) Calibration result/(mol/L)			0.102 3

表2 0.5 mol/L 盐酸标准溶液自动电位滴定法与人工滴定法结果对照

Table 2 Comparison of automatic potentiometric titration and artificial titration of 0.5 mol/L hydrochloric acid standard solution

自动电位滴定法 Automatic potentiometric titration					人工滴定法 Artificial titration			
序号 No.	无水碳酸钠质量/g Quantity of anhydrous sodium carbonate/g	DET PH EP1 /mL	最后等当点 PH pH of Final Ep	标定结果/(mol/L) Calibration result /(mol/L)	无水碳酸钠质量/g Quantity of anhydrous sodium carbonate/g	消耗溶液的体积/mL The volume of solution consumption/mL	滴定终点 PH pH of titration end-point	标定结果/(mol/L) Calibration result /(mol/L)
1	0.802 4	29.503 7	3.945	0.513 14	0.807 4	29.70	5.013	0.512 93
2	0.811 2	29.832 4	4.009	0.513 05	0.800 5	29.43	4.984	0.513 21
3	0.803 9	29.562 2	3.967	0.513 08	0.801 4	29.47	5.009	0.513 09
4	0.810 2	29.791 2	4.003	0.513 13	0.806 6	29.65	5.010	0.513 28
5	0.800 8	29.450 4	3.950	0.513 05	0.809 1	29.75	4.979	0.513 14
6	0.802 7	29.521 7	3.995	0.513 02	0.811 5	29.84	4.981	0.513 11
7	0.809 2	29.755 5	3.997	0.513 11	0.804 6	29.58	4.957	0.513 22
8	0.803 6	29.548 5	4.022	0.513 13	0.810 9	29.82	5.001	0.513 08
标定结果/(mol/L) Calibration result/(mol/L)				0.513 1	标定结果/(mol/L) Calibration result/(mol/L)			0.513 1

从表中可以判定,自动电位滴定法与人工滴定法标定的盐酸标准溶液结果一致,并无显著差别,但滴定终点的 pH 值不同。

溴甲酚绿-甲基红混合指示剂是现行国家标准中指定的指示剂,在 pH 5.0 以下为酒红色, pH 5.1 为暗红色, pH 5.2 以上为绿色。标定盐酸时滴定终点的理论化学计量点为 pH3.89,但因反应过程中生成大量的二氧化碳,二氧化碳过饱和和溶液形成的碳酸使溶液酸性增加,提前到达指示剂变色点 pH5.1 溶液由绿色变暗红色。煮沸 2 min,去除了溶液中的所有的二氧

化碳和碳酸,溶液 pH 值上升,恢复为绿色,迅速冷却至室温后继续滴定至暗红色为终点,此时测定溶液 pH 值在 5.0 左右,为溴甲酚绿-甲基红指示剂的变色点 pH 值。

从自动滴定法滴定终点时的 pH 值判断,完全符合滴定反应的理论化学计量点。反应过程中生成的大量二氧化碳并没有影响到滴定终点电位突跃的自动判定。

### 2.3 两种滴定方法精密度的比较

两种滴定方法精密度的比较测定结果见表 3。

表3 自动电位滴定法与人工滴定法标定盐酸溶液的精密度  
Table 3 positive number r and positive rate p of every sample

精密度 Precision	0.1 mol/L 盐酸标准溶液标定		0.5 mol/L 盐酸标准溶液标定	
	自动电位滴定法 Automatic potentiometric titration	人工滴定法 Artificial titration	自动电位滴定法 Automatic potentiometric titration	人工滴定法 Artificial titration
标定结果平均值 Mean value of calibration result	0.102 29	0.102 30	0.513 09	0.513 13
标准偏差 S Calibration result S	0.000 028	0.000 067	0.000 045	0.000 11
相对标准偏差 RSD Relative standard deviation RSD	0.027	0.065	0.008 8	0.021

从表 3 可知,自动电位滴定法与人工滴定法标定 0.1 mol/L 盐酸溶液的实验中,两种方法标准偏差的差异不大,相对标准偏差比较,自动电位滴定法略低于人工滴定法。但在标定 0.5 mol/L 盐酸溶液的试验中,自动电位滴定法的标准偏差和相对标准偏差显著低于人工滴定法,表明自动滴定法在标定盐酸标准溶液特别是高浓度盐酸标准溶液中精密度显著优于人工滴定法。

### 2.4 人工滴定法标定过程中影响试验结果的因素

1) 指示剂溴甲酚绿-甲基红,滴定终点时颜色为暗红色,判断有难度。

2) 人工滴定只能在指示剂变色点得到一个数据,此时的反应并不一定真正完全,可能过量或不完全,造成的误差很难用计算修正,只能通过经验估计。

3) 在标定浓度较大的盐酸标准溶液,比如 0.5 mol/L 的溶液时,接近终点所滴加的半滴到一滴难以控制,对试验结果会造成影响。读数的微小差别,对最终试验结果也会造成很大的影响。

### 3 结论

电位滴定的反应类型与普通容量分析完全相同,

(下转第 109 页)

有关食品中大豆的过敏原成分的检测在国际上也刚刚起步。Mona H. Pedersen 等通过设计实验试验对双抗夹心法、竞争 ELISA、酶标记过敏原吸附抑制实验、组胺释放实验以及 PCR 等方法进行了比较,发现双抗夹心的 ELISA 方法具有更好的灵敏度和更高的特异性<sup>[9]</sup>。相关研究显示,大豆过敏原主要蛋白组分有 Gly m Bd 60K、Gly m Bd 30K 和 Gly m Bd 28K 等,其分子量分别为 60、30 和 28 ku。我们提取液的蛋白电泳和印迹结果显示,从分子量大小判断可能包含这些主要致敏蛋白组分,从而可以采用该抗体检测大豆总蛋白成分反映食物中是否含有大豆过敏原蛋白组分<sup>[10]</sup>。由于食物成分复杂并往往经过高温等处理,所以采用基于识别单一表位的单抗检测有可能导致漏检。事实上,国际上也是主要采用多抗测定食物中大豆总蛋白的含量推断是否含有大豆过敏原成分<sup>[9]</sup>。

本试验研制出双抗体夹心 ELISA 试剂,检测大豆蛋白成分灵敏度高达 100 ng/mL,超过国际上 Tepnel、Neogen 等公司开发的商业化检测食品中大豆蛋白成分 ELISA 试剂的灵敏度<sup>[9]</sup>。因此,本研究开发的检测食品中大豆过敏原蛋白成分的 ELISA 试剂具有更高的灵敏度,用来检测食物中蛋白过敏原成分更能起到预防和警示作用。此外,我们对食物标签标注含有大豆以及未含大豆过敏原成分共 10 种进口食品进行了检测,检测结果与食物过敏原标签标注内容相符,这说明本方法对于食品中大豆过敏原蛋白成分检测具有一定的实际应用价值。

通过这一检测方法的建立,将有助于解决我国食品安全中的过敏问题,有助于预防食物过敏性疾病的

发生提供预警技术手段,保障公众健康,有利于促进了我国食品国际贸易,并为制定我国食品过敏原标签管理奠定了一定的技术基础。

#### 参考文献:

- [1] Metcalfe D. The nature and mechanisms of food allergies and related diseases[J]. Food technology, 1992, 5 (5):136-140
- [2] Duke WW. Soybean as a possible important source of allergy[J]. Journal of Allergy, 1934, 5:300-302
- [3] Vidal C, Pere-Carral C, Chomon B. Unsuspected sources of soybean exposure[J]. Ann Allergy Asthma Immunol, 1997, 79 (4): 350-352
- [4] 孙泽威,秦贵信,姜玉杰.大豆抗原及其对仔猪和犊牛的影响[J]. 动物营养学报, 2005,17 (1):20-24
- [5] Dean DM, Hugh AS, Ronald AS. Food Allergy: Adverse reactions to foods and food additives (Second Edition)[M]. USA Blackwell science inc, 1997:253-267
- [6] 徐上浩.进食豆浆引起过敏性休克 1 例报告[J].海军医学,1992,10 (2):185-185
- [7] 周淑红.国外关于食品过敏标签的现状及启示[J].世界农业,2007,6: 67-68
- [8] L'Hocine L, Boye JI, Munyana C. Detection and quantification of soy allergens in food: study of two commercial enzyme-linked immunosorbent assays[J]. J Food Sci, 2007, 72(3):C145-C153
- [9] Liu Z G, Bai Y, Ji K M, et al. Detection of Dermatophagoides farinae in the dust of air conditioning filters [J]. Int Arch Allergy Immunol, 2007,144 (1):85-90
- [10] Pedersen MH, Holzhauser T, Bisson C, et al. Soybean allergen detection methods - A comparison study[J/OL]. Epub ahead of print. Mol Nutr Food Res. 2008 -08. 20, <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18720344>

收稿日期:2008-11-04

(上接第 100 页)

其区别主要在于确定终点的方法不同。在盐酸标准溶液的标定中,对比两种方法,我们可以看出,使用自动电位滴定法标定出的盐酸标准溶液浓度,结果完全可以与人工滴定法的结果达到一致,由于确定终点的方法不同,使用自动电位滴定法,无需加热煮沸、快速冷却等操作,简便快速。并且自动电位滴定法与人工滴定法比较,试验的重现性更好,特别在较高浓度溶液的标定试验中这一优势更加明显。

自动电位滴定法的优势在于终点检测敏锐、准确,操作简便易行。所有过程一次完成,不使用指示剂,不存在颜色判断的误差,不需要人工控制滴定速度,滴定自动结束,完全的避免了人工滴定中影响试验结果的可能因素,是一种标定盐酸标准溶液的很好

的方法。

#### 参考文献:

- [1] 钟国清,朱云云. 科学出版社,无机及分析化学[M].2006:169-188,310-319
- [2] 华东化工学院,成都科技大学. 分析化学 [M].3 版.1982:24-94,330-363
- [3] 童俊.自动电位滴定法用于标定标准物质[J].安庆师范学院学报:自然科学版,1998(4):40,41,63
- [4] 卫生部/中国标准化管理委员会,中华人民共和国国家标准 GB/T 601-2002《化学试剂 标准滴定溶液的制备》[S].国家质量监督检验检疫总局,中国标准出版社,2003:4-5
- [5] 卫生部/中国标准化管理委员会.GB/T 5009.1-2003《食品卫生检验方法 理化部分 总则》[S].中国标准出版社,2004,附录 B:10

收稿日期:2008-10-13

## 两种方法标定盐酸标准溶液的结果比较

作者: [彭杨思](#), [赵婷](#), [章骅](#), [刘旸](#), [郑文杰](#), [PENG Yang-si](#), [ZHAO Ting](#), [ZHANG Hua](#),  
[LIU Yang](#), [ZHENG Wen-jie](#)  
作者单位: [天津出入境检验检疫局, 天津, 300456](#)  
刊名: [食品研究与开发](#)   
英文刊名: [FOOD RESEARCH AND DEVELOPMENT](#)  
年, 卷(期): 2009, 30(5)  
被引用次数: 1次

### 参考文献(5条)

1. 卫生部;中国标准化管理委员会 [GB/T 50091-2003. 食品卫生检验方法理化部分总则](#) 2004
2. 卫生部;中国标准化管理委员会 [GB/T 601-2002. 化学试剂标准滴定溶液的制备](#) 2003
3. 童俊 [自动电位滴定法用于标定标准物质](#)[期刊论文]-[安庆师范学院学报\(自然科学版\)](#) 1998(04)
4. 华东化工学院;成都科技大学 [分析化学](#) 1982
5. 钟国清;朱云云 [无机及分析化学](#) 2006

### 引证文献(1条)

1. [马松艳](#), [赵东江](#), [田喜强](#) [电位滴定法测定铵盐中的氮含量](#)[期刊论文]-[实验技术与管理](#) 2010(12)

本文链接: [http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical\\_spyjykf200905031.aspx](http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_spyjykf200905031.aspx)