

永停滴定法测定奶粉中的抗坏血酸

方案编号：DW-007

适用仪器：电位滴定仪（带永停滴定功能）

发布日期：2026 年 8 月 11 日

1 前言

抗坏血酸（维生素 C）是人体必需的微量营养成分，对于婴幼儿的生长发育尤为重要。奶粉作为婴幼儿及特定人群的主要营养来源，其抗坏血酸含量是产品质量控制的关键指标之一。GB 5009.86-2025《食品安全国家标准 食品中抗坏血酸的测定》中规定了三种测定方法，其中第三法 2,6-二氯靛酚滴定法适用于水果和蔬菜及其制品中还原型抗坏血酸的测定。然而，传统的手工滴定法依靠指示剂颜色变化判定终点，在奶粉等有色或浑浊样品中终点判断困难，易引入人为误差。标准中的第二法荧光分光光度法虽然适用于乳及乳制品，但操作复杂、耗时较长，不适用于批量样品的快速检测。

本方案在 GB 5009.86-2025 标准方法的基础上，将手工 2,6-二氯靛酚滴定改进为永停滴定法。在方法开发过程中，曾尝试采用氧化还原电位滴定法，但因抗坏血酸与 2,6-二氯靛酚的反应在滴定过程中电位突跃不明显，难以准确判定终点；改用碘滴定法进行永停滴定时，由于碘的氧化能力较强，不仅氧化抗坏血酸，还会氧化样品中其他还原性物质，导致检测结果偏高。通过调整滴定参数（如搅拌速度、电极极化电压、终点灵敏度等），确认采用 2,6-二氯靛酚溶液作为滴定剂，以永停滴定法进行检测，能够获得理想的电流突跃终点和准确的测定结果。

该方法将一对铂电极插入溶液中，施加微小电压，通过监测滴定过程中电流的突变来确定终点，不受样品颜色和浊度的影响，具有灵敏度高、重复性好、自动化程度高的特点，特别适用于婴幼儿配方奶粉、调制乳粉等复杂基质中抗坏血酸的批量检测。

2 仪器与试剂

2.1 仪器

电位滴定仪（带永停滴定功能），双铂电极，分析天平，具塞锥形瓶、容量瓶等玻璃器皿。



图 1 电位滴定仪外观图

2.2 试剂

草酸溶液（20 g/L）：称取草酸 20 g，用水溶解并定容至 1 L。

2,6-二氯靛酚（2,6-DCIP）溶液：称取碳酸氢钠 52 mg 溶解在 200 mL 热蒸馏水中，然后称取 2,6-二氯靛酚 50 mg 溶解在上述碳酸氢钠溶液中。冷却并用水定容至 250 mL，过滤至棕色瓶内，于 4℃环境中保存。

L-抗坏血酸标准品（纯度≥99%）

L-抗坏血酸标准溶液(1.0 mg/mL)：称取 L-抗坏血酸标准品 100 mg(精确至 0.1 mg)，溶于草酸溶液并定容至 100 mL，临用现配。

3 实验方法

3.1 试样制备

取具有代表性的奶粉样品约 100 g，放入粉碎机中，加入草酸溶液 100 g，迅速捣成匀浆。准确称取制备好的匀浆样品 10 g~40 g（精确至 0.01 g）于锥形瓶中（本方案称取约 20 g，相当于试样质量约 10 g），用草酸溶液将样品转移至 100 mL 容量瓶中，定容至刻度，摇匀后过滤。弃去初滤液，收集后续滤液备用（参考 GB 5009.86-2025 中 18.1 试样制备步骤）。

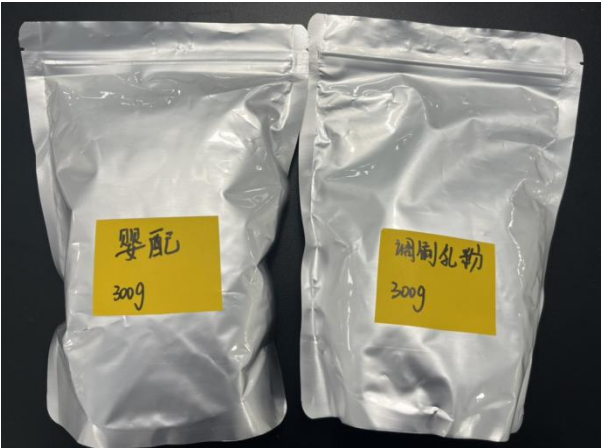


图 2 样品实物图

3.2 2,6-二氯靛酚溶液的标定

准确吸取 0.5 mL、1.0 mL、1.5 mL、2.0 mL 抗坏血酸标准溶液（1.0 mg/mL），分别置于 50 mL 锥形瓶中，各加入草酸溶液 50mL，用永停滴定仪以 2,6-二氯靛酚溶液进行滴定，仪器自动记录滴定终点体积。

抗坏血酸含量（mg）	0.5	1.0	1.5	2.0
滴定体积（mL）	6.650	12.900	19.150	25.550

以抗坏血酸含量（mg）为纵坐标（y），滴定剂体积（mL）为横坐标（x），绘制标准曲线，得到线性回归方程： $y = 0.0794x - 0.0258$

3.3 样品测定

准确吸取试样滤液 10 mL 于滴定杯中，加入草酸溶液 50mL，置于永停滴定仪上，插入双铂电极，启动搅拌。用标定过的 2,6-二氯酚溶液进行滴定，仪器自动监测电流变化并判定终点，记录消耗体积 V。根据标准曲线或滴定度计算样品中抗坏血酸的含量。

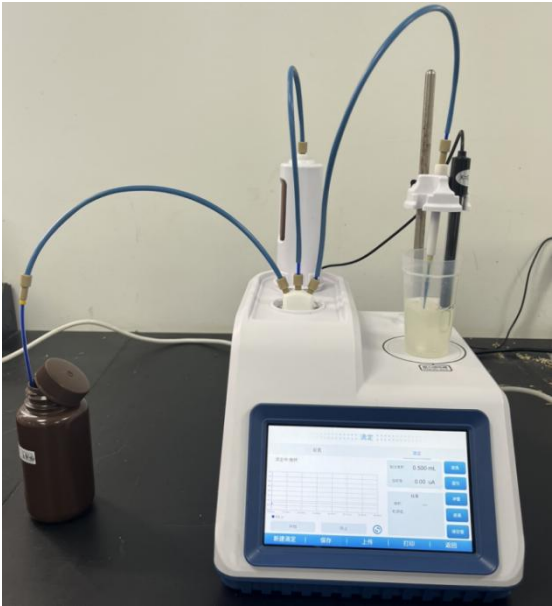


图 3 滴定过程图

3.4 永停滴定参数设置

参数项	建议设置	说明
电极类型	双铂电极	永停滴定专用电极
外加电压	100mV	通常为 10~200 mV
终点判据	电流突跃	仪器自动识别
门限电流	0.5μA	终点指示电流
滴定速度	中速	平衡速度与精度
搅拌速度	中速	确保溶液均匀，避免气泡

4 结果与讨论

4.1 计算公式

标准曲线法

将样品滴定消耗体积 V 代入标准曲线回归方程，直接查得对应的抗坏血酸质量 m_{AA} (mg)，按下式计算样品含量：

$$X = \frac{m_{AA} \times A}{m} \times 100$$

式中：

X — 试样中还原型抗坏血酸的含量，单位为毫克每百克 (mg/100g) ；

m_{AA} — 由标准曲线查得的 10 mL 滤液中抗坏血酸的质量，单位为毫克 (mg) ；

A — 稀释倍数（100 mL 定容体积 / 10 mL 取样体积 = 10）；

m — 试样质量，单位为克（g）；

100 — 换算为每百克的系数。

备注：

关于空白试验：永停滴定法在空白试验（仅草酸溶液+2,6-二氯酚）中没有电流突跃，无法获得有效的空白滴定体积，因此本方案不进行空白校正。标准曲线法已扣除试剂本底的影响，样品测定时直接代入标准曲线计算即可。

关于标准曲线法的两点简化：若已确认滴定剂浓度稳定且线性关系良好，可使用两点法简化标定流程——仅测定高、低两个浓度点（如 0.5 mg 和 2.0 mg），两点确定一条直线，即可获得回归方程用于计算。但建议定期（如每周或更换试剂时）采用多点法重新标定，以确保结果准确性。

4.2 测试结果

样品名称	平行测定	试样质量 (g)	滴定体积 (mL)	抗坏血酸含量 (mg/100g)	平均值 (mg/100g)
调制乳粉	1	10.05	9.200	70.1	70.0
	2		9.150	69.8	
	3		9.200	70.1	
婴儿配方奶粉	1	10.03	11.150	85.7	85.7
	2		11.100	85.3	
	3		11.200	86.1	

注：滴定剂与抗坏血酸线性关系为： $y=0.0794x-0.0258$ （y：抗坏血酸含量，mg；x：滴定剂体积，mL）

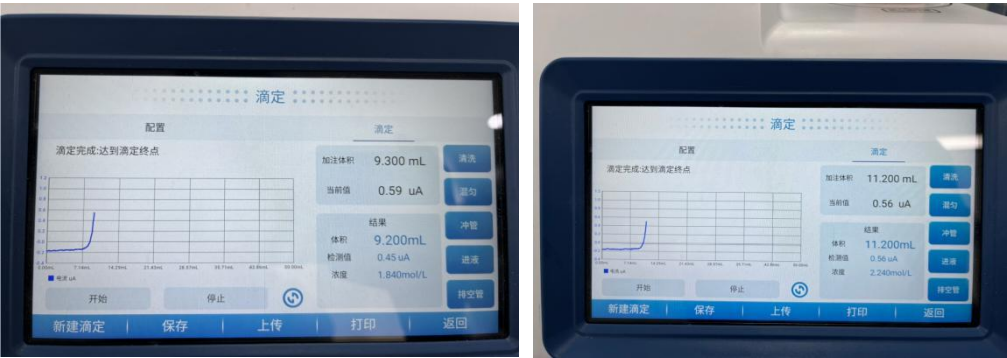


图 4 样品滴定曲线图

4.3 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%，符合 GB 5009.86-2025 标准要求。

4.4 方法比对

为验证本方案（永停滴定法）的准确性，采用 GB 5009.86-2025 中第三法手工 2,6-

二氯靛酚滴定法对同批次样品进行比对测定，结果如下：

样品名称	手工滴定法（mg/100g）	永停滴定法（mg/100g）	相对偏差（%）
调制乳粉	68.7	70.0	+1.9
婴儿配方奶粉	84.1	85.7	+1.9

比对结果表明，永停滴定法测定结果较手工滴定法偏高约 2%。两种方法的终点判定原理不同：手工滴定法以 2,6-二氯靛酚自身的颜色变化（粉红色出现）判定终点，其变色范围与化学计量点存在一定差异；永停滴定法则通过双铂电极监测滴定过程中电流的突跃来判定终点，直接反映滴定反应的化学计量点。因此两者结果存在微小偏差属正常现象，偏差在可接受范围内，永停滴定法可替代手工滴定法用于奶粉中抗坏血酸的日常检测。

5 方案特点与优势

5.1 方法优势

终点判断客观：永停滴定法通过电流突跃自动判定终点，不受样品颜色和浊度的影响，彻底解决了奶粉等有色或浑浊样品目视终点判断困难的问题。

选择性好：采用 2,6-二氯靛酚作为滴定剂，其氧化能力适中，能够选择性地氧化还原型抗坏血酸，避免了碘滴定法中因碘氧化能力过强而氧化其他还原性物质导致结果偏高的问题。

自动化程度高：仪器自动完成滴定、终点判断和体积记录，减少人为误差。

重复性好：永停滴定法灵敏度高，三次平行测定结果偏差小（调制乳粉 RSD=0.46%，婴儿配方奶粉 RSD=0.33%），满足国标精密度要求。

无需空白试验：采用标准曲线法标定滴定度，避免了永停滴定法在空白试验中无电流突跃、无法获得空白值的问题。

5.2 方案适用性

样品类型：婴幼儿配方奶粉、调制乳粉、乳制品等。

检测范围：可根据样品中抗坏血酸含量调整称样量。

前处理简便：酸性浸提后直接滴定，无需复杂净化步骤。

5.3 关键操作要点

避光操作：抗坏血酸对光敏感，整个前处理及测定过程应尽可能在避光条件下进行。

试剂现配：L-抗坏血酸标准溶液和 2,6-二氯靛酚溶液均应临用现配，避免分解。

样品均匀性：奶粉样品需充分混匀后称量，确保取样代表性。

电极维护：双铂电极使用后应及时清洗，避免残留物影响响应灵敏度。

6 结论

本方案采用永停滴定法测定奶粉中的抗坏血酸含量，将 GB 5009.86-2025 标准中的手工滴定改进为自动化滴定。经实验验证，采用 2,6-二氯靛酚溶液作为滴定剂，通过电

流突跃自动判定终点，操作简便、结果准确可靠，克服了电位滴定法突跃不明显和碘滴定法选择性差导致结果偏高的不足。方法适用于调制乳粉、婴幼儿配方奶粉等乳制品中抗坏血酸的批量检测，可为产品质量控制提供可靠的数据支持。

7 参考文献

[1] GB 5009.86-2025 食品安全国家标准 食品中抗坏血酸的测定[S].

本文档为通用技术方案，具体仪器操作请参考对应设备说明书。