

# 甲醇测定中标准曲线几种绘制法探讨

广西壮族自治区食品卫生监督检验所 程绍明

我国测定蒸馏酒中的甲醇,按照GB5009 48—89,采用品红—亚硫酸法。由于该法所呈的是一种兰紫色化合物,发色后颜色不够稳定,在比色时,标准系列的甲醇含量与吸光度线性关系不理想,所以给标准曲线的绘制造成困难,也影响样品测定的准确度。本文就甲醇测定中标准曲线的几种绘制方法进行探讨。

## 1 试验和曲线的绘制方法

### 1.1 试验方法

按照GB5009、48—85、2.2方法,对甲醇含量同为0.20、0.40、0.60、0.80、1.00mg的标准系列进行12次试验,得到吸光度的平均值(表1)。

表1 甲醇含量和吸光度的平均值

xi(mg)	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
yi(平均值)	0.077	0.166	0.318	0.466	0.639

### 1.2 标准曲线的计算和绘制方法

用表1数据进行以下几种绘制和计算。

#### 1.2.1 方法1:直接绘制法。

将甲醇含量和吸光度的函数关系标在坐标上,然后绘制一条通过原点的直线,并且使各点与直线的距离最小,如图1中的曲线(1)。从直观上看,曲线(1)不理想,各点离直线较远,且分散在直线的两边。

1.2.2 方法2:直线回归方程法。从表1数据通过计算得到经验回归方程式为 $y = 0.712x - 0.094$ 。按此方程绘制的曲线见图1中的(2)。曲线(2)不通过原点,  $y = 0$ 时,  $x = 0.132$ ,即吸光度为零时甲醇含量为0.132mg,这显然不符合客观实际,因为我们在测定时用零管作参比,应该 $y = 0$ 时,  $x = 0$ 。所以,用这种方法计算低浓度的样品时往往得出偏高的

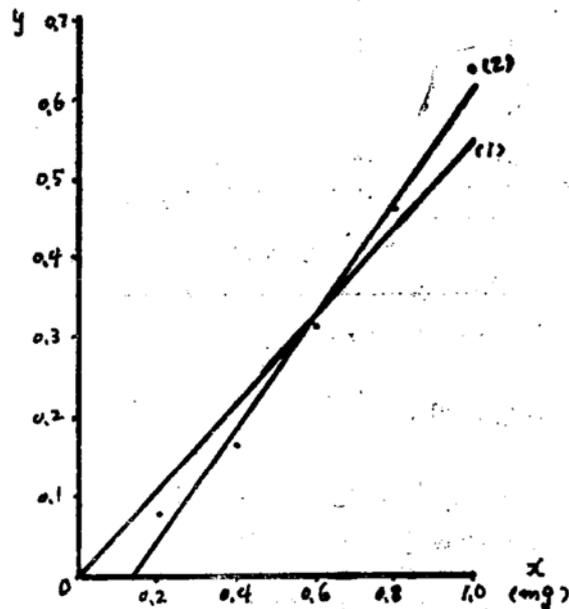


图1 方法1和方法2绘制的曲线

结果。

1.2.3 方法3:曲线方程的计算方法。从表1中可以看出,甲醇浓度和吸光度之间的函数关系是非线性的,它实际是一条曲线,因而必须用二次函数关系处理。

二次函数的一般形式是:  $y = ax^2 + bx + c$  ( $a \neq 0$ )。在分光光度法中,当 $x = 0$ 时,  $y = 0$ ,当 $c = 0$ 时,  $y = ax^2 + bx$ ,变为方程 $ax^2 + b$

$$x - y = 0 \text{ 求方程的根: } x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4a(-y)}}{2a}$$

因是二次方程,其根有二个,其中负值根不合理故弃去,而取正值的根,故求根公式为

$$x = \frac{-b + \sqrt{b^2 + 4ay}}{2a}$$

a和b的值可通过解

下面的方程组求得:

$$\begin{cases} (\sum xi^4)a + (\sum xi^3)b = \sum xi^2 yi \\ (\sum xi^3)a + (\sum xi^2)b = \sum xi yi \end{cases}$$

方程组中的 $\sum xi^4$ 、 $\sum xi^3$ ……等的值可以从x、

y的关系用列表方式计算。这样，只要将样品测定中所得的吸光度y代入求根公式，即可算出相应的甲醇含量。以表1所列数据为例，计算方法如表2。将计算得到的 $\Sigma xi^4$ 、 $\Sigma xi^3$ ……

之值代入以上方程组，得

$$\begin{cases} 1.566a + 1.80b = 1.081 \\ 1.80a + 2.20b = 1.284 \end{cases}$$

表2  $\Sigma xi^4$ 、 $\Sigma xi^3$  等的计算

n	xi	xi <sup>2</sup>	xi <sup>3</sup>	xi <sup>4</sup>	yi	xiyi	xi <sup>2</sup> yi	
1	0.2	0.04	0.008	0.0016	0.077	0.0154	0.00308	
2	0.4	0.16	0.064	0.0256	0.166	0.0664	0.02656	
3	0.6	0.36	0.216	0.1296	0.318	0.1908	0.11448	
4	0.8	0.64	0.512	0.4096	0.466	0.3728	0.2982	
5	1.0	1.00	1.00	1.00	0.639	0.639	0.6390	
				$\Sigma xi^2 = 2.20$	$\Sigma xi^3 = 1.80$	$\Sigma xi^4 = 1.5664$	$\Sigma xi yi = 1.2844$	$\Sigma xi^2 yi = 1.0814$

解方程组，a = 0.33, b = 0.32。然后将a、b值代

合。

入求根公式得  $x = \frac{-0.32 + \sqrt{0.32^2 + 4 \times 0.33y}}{2 \times 0.33}$ 。

设测定样品时吸光度 y = 0.466，代入求根公式并计算之，则甲醇含量为

$$x = \frac{-0.32 + \sqrt{0.32^2 + 4 \times 0.33 \times 0.466}}{2 \times 0.33} = 0.799 \text{mg.}$$

也可按照求根公式  $x = \frac{-b + \sqrt{b^2 + 4ay}}{2a}$ ，

将各点标在坐标上，然后用曲线板或软尺将各点串联成一条通过原点的标准曲线。

$$\text{以 } X = \frac{-0.32 + \sqrt{0.32^2 + 4 \times 0.33y}}{2 \times 0.33}$$

中x和y的函数关系绘制的标准曲线如图2。这样根据测定样品得到的吸光度y即可从曲线上找到相应的甲醇含量。

1.2.5 曲线的直接绘制法。不需经过曲线方程求根的计算，直接以x、y的实测值并按它们的函数关系，将各点标在坐标上(这和方法1的作法一样)，然后用曲线板或软尺将各点联系起来成为一条通过原点的曲线，并使各点与曲线的距离最小。以表1中x、y的函数关系并用这种绘制法所得的曲线图能和图2重

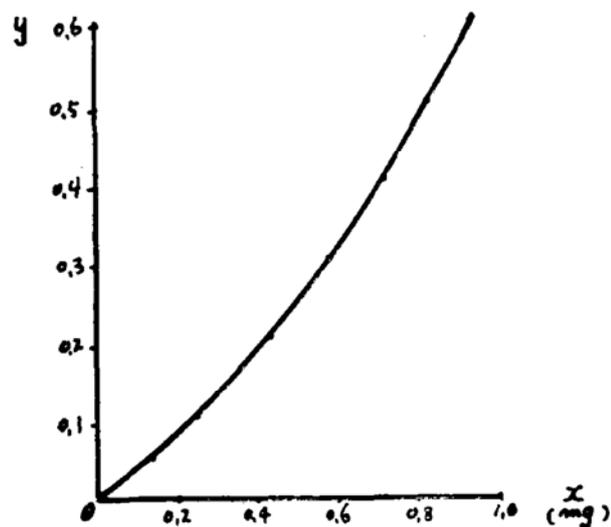


图2 方法3绘制的曲线

## 2 讨论

2.1 以表1中xi值为标准，在相同的y值条件下，三种方法所得的x<sub>1i</sub>、x<sub>2i</sub>、x<sub>3i</sub>值与标准xi之间的均方误差见表3。从表3中可看到方法3的均方误差最小，为±0.03；方法2次之，但曲线不经原点，y值较小时会造成较大的误差；误差最大的是方法1，为±0.20，比方法3大6.67倍。所以应该用方法3计算或绘制标准曲线。如果认为曲线方程求根的计算较繁，那么用2.5的方法，也比方法1和方法2优越得多。