

自动电位滴定仪仪器示值误差检定及应用浅谈

向志龙*

(宣城市标准计量所, 宣城 242000)

摘要: 本文探讨了自动电位滴定仪仪器示值误差的检定方法及其在实际应用中的重要性。研究内容有自动电位滴定仪的工作原理及构造、仪器示值误差的检定、提高测量准确性的方法、实际应用中的问题与解决方案、应用领域扩展与未来发展趋势, 研究目的与意义: 本文旨在通过对自动电位滴定仪仪器示值误差的检定方法和实际应用中的问题进行深入探讨, 为仪器的使用和维护提供参考, 确保仪器的测量准确性和可靠性。

关键词: 自动电位滴定; 中和滴定; 空白试验; 检定

0 引言

在现代化学分析中, 自动电位滴定仪^[1-5]以其高精度、高效率及高自动化的特点, 成为了一种不可或缺的分析仪器。特别是在容量分析中, 自动电位滴定仪更是发挥了至关重要的作用。然而, 随着科学技术的发展和分析要求的提高, 对自动电位滴定仪的准确性和可靠性也提出了更高的要求。为了确保仪器的测量精度, 仪器示值误差的检定变得尤为重要。

1 自动电位滴定仪的工作原理及构造

自动电位滴定仪的工作原理基于电位滴定法, 通过选择合适的指示电极和参比电极, 与被测溶液共同构成一个工作电池。随着滴定剂的逐步加入, 溶液中的化学反应导致被测离子浓度发生变化, 进而引起指示电极电位的改变。特别是在滴定终点附近, 离子浓度的突变会引发电极电位的显著变化。通过监测这种变化, 可以准确判定滴定终点, 并计算出被测物质的含量。

自动电位滴定仪通常由电位计、滴定管、搅拌器、反应杯及数据处理系统等部分组成。电位计用于检测电极电位的变化; 滴定管用于精确加入滴定剂; 搅拌器用于保持溶液均匀混合; 反应杯则用于盛放被测溶液和滴定剂; 数据处理系统则用于收集、处理及显示数据。

2 自动电位滴定仪仪器示值误差的检定

2.1 检定背景与意义

在 JJG 814—2015《自动电位滴定仪检定规程》^[6-7]

中, 增加了“仪器示值误差^[8]”的检定项目。这是为了全面评价仪器的整机性能, 而不仅仅是考察仪器电计系统读取电位输入信号的准确性。在实际使用中, 如果电极系统存在问题, 即使电计示值误差很小, 也无法测出准确的数据。因此, 仪器示值误差的检定对于确保仪器的准确性和可靠性具有重要意义。

2.2 检定方法

仪器示值误差的检定通常采用有证标准物质进行。以下是具体的检定步骤: ①选用合适的 pH 电极, 并按照仪器使用说明书的要求进行安装和调试。②将仪器设置为“中和滴定”模式, 并设定滴定终点。通常, 这需要选择合适的滴定终点电位值。③使用移液器或单标线吸量管吸取一定体积(如 10 mL)的 NaOH 标准物质, 并将其加入适量的蒸馏水中。确保溶液总体积不超过反应杯的容量。④选择合适的搅拌速度, 以确保溶液均匀混合。⑤使用 0.10 mol/L 的 HCl 标准物质进行中和滴定。在滴定过程中, 仪器会自动记录滴定剂的消耗量, 并计算出 NaOH 浓度的测量值 c 。⑥重复测量 6 次, 计算平均值。这有助于减少偶然误差, 提高检定结果的准确性。⑦根据公式计算仪器示值误差 Δc 。公式中的参数包括 NaOH 标准物质的测量值 c 、测量值的平均值、NaOH 标准物质的标准值 c_s 、测量次数 n 以及仪器示值重复性 S_R 。计算平均值 \bar{c} 。

按公式(1)计算仪器示值误差 Δc 。

$$\Delta c = \frac{\bar{c} - c_s}{c_s} \times 100\% \quad (1)$$

$$S_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c - \bar{c})^2}{(n-1)}} \times 100\% \quad (2)$$

* 通信作者: 向志龙, 中级工程师, 研究方向为计量检定。E-mail: xcxl@163.com

式中, Δc , 仪器示值误差, %; c , NaOH 容量分析用标准物质的仪器测量值, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; \bar{c} , 仪器测量值 c 的平均值, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; c_s , NaOH 容量分析用标准物质的标准值, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; n , 测量次数, $n=6$; S_R , 仪器示值重复性, %。

2.3 检定过程中的注意事项

①确保选用的电极适合被测溶液的性质。不同的被测溶液可能需要不同类型的电极, 使用前应查阅电极的使用说明。②滴定过程中, 应保持适当的搅拌速度。速度过快会导致溶液飞溅或产生气泡, 搅拌速度过慢会导致溶液混合不均匀, 从而影响测量结果的准确性。③在测定过程中, 应注意观察滴定曲线的形状和滴定终点的判定。正常的曲线应呈现平滑的上升趋势, 并在滴定终点附近出现明显的突跃。如果曲线异常或终点不明确, 应及时检查仪器和电极是否正常工作。④多次重复测定时, 应注意保持测定条件的一致性, 包括使用相同的电极、相同的滴定剂浓度、相同的反应杯以及相同的搅拌速度等。

2.4 检定数据的处理与分析

在完成检定后, 需要对所得数据进行处理和分析。以下是数据处理和分析的要点: ①计算平均值和标准差。通过对多次重复测定的结果进行计算, 得到平均值和标准差。平均值反映了测量结果的集中趋势, 标准差则反映了测量结果的离散程度。②判断仪器是否满足检定规程的要求。根据检定规程中给出的仪器示值误差和重复性的允许范围, 可以判断仪器是否满足要求。如果仪器的示值误差和重复性均在允许范围内, 则认为仪器合格; 否则, 需要对仪器进行调试或维修。③分析误差来源。如果仪器的示值误差或重复性超出允许范围, 需要分析误差来源, 包括电极的污染或老化、滴定剂的浓度不准确、反应杯的污染或磨损以及仪器本身的故障等。通过分析误差来源, 可以采取相应的措施来减小误差。④进行空白实验。通过进行空白实验, 可以扣除试剂本底和计算方法的检出限, 从而得到更准确的测量结果。在自动电位滴定仪的检定中, 也需要进行空白实验来扣除蒸馏水中可能含有的微量离子或其他物质对测量结果的影响。

3 提高自动电位滴定仪测量准确性的方法

3.1 定期维护和保养仪器

通过定期对仪器进行维护和保养, 包括清洁电极、更换老化电极、检查滴定管和反应杯是否清洁无污染以及检查仪器的电路和控制系统等, 可以及时发现和解决潜在的问题, 确保仪器的正常工作和测量准确性。

3.2 选用高质量的电极和试剂

在选用电极和试剂时, 应优先考虑质量可靠、性能稳定的产品。同时, 还应注意电极和试剂的保存条件和使用寿命, 避免使用过期或变质的电极和试剂。

3.3 严格控制实验条件

实验时应严格控制实验条件, 包括控制温度、湿度、光照等环境因素以及控制滴定剂的浓度、反应杯的容量和形状等实验条件, 提高测量准确性。

3.4 采用先进的数据处理技术

先进的数据处理技术可广泛应用于自动电位滴定仪的测量中。例如, 采用数据平滑、滤波和去噪等技术来减小数据中的噪声和干扰; 采用非线性拟合和参数估计技术来建立更准确的数学模型; 采用数据融合和集成等技术来综合多个测量数据的信息, 提高结果的准确性和可靠性。

4 实际应用中的问题与解决方案

4.1 仪器示值误差偏大

仪器示值误差偏大的问题可能是电极污染、老化或损坏导致的, 也可能是滴定剂浓度不准确或反应杯污染导致的。解决措施如下: 检查电极状态是否正常, 如果电极污染或老化严重, 需及时更换新电极; 检查滴定剂的浓度是否准确, 如不准确需重新配制; 检查反应杯是否清洁无污染, 如污染需要及时清洗。

4.2 滴定终点判断不准确

在实际应用中有时会出现滴定终点判断不准确的问题, 可能是电极响应慢或灵敏度低导致的, 也可能是由于溶液中存在干扰离子或气泡。解决措施如下: 选用灵敏度更高、响应更快的电极; 滴定过程中保持适当的搅拌速度以消除气泡和干扰离子的影响; 可以采用更先进的滴定终点判断方法, 如电位突跃法或导数法等来提高滴定终点的判断准确性。

4.3 仪器重复性不好

仪器的重复性是指在不同时间或不同条件下进行多次测量时所得结果的稳定性。仪器重复性不好可能是由于仪器本身存在故障或误差, 也可能是由于实验条件不稳定或实验者操作不当。解决措施如下: 对仪器进行全面的检查和校准以排除故障或误差; 严格控制实验条件以确保实验条件的稳定性和一致性; 提高实验者的操作技能和水平以减少人为误差的影响。

5 自动电位滴定仪的应用领域扩展

自动电位滴定仪不仅在传统的化学分析中有着广泛的应用^[9], 随着技术的进步, 其应用领域也在不断扩展。

(1) 在环境监测中, 自动电位滴定仪可用于测定水体中的酸碱度、重金属离子浓度等。例如, 通过电位滴定法可以准确测定水样中的铅、镉等重金属离子的含量, 为环境治理提供数据支持。

(2) 在食品安全领域, 自动电位滴定仪可用于测定食品中的酸度、碱度、盐分等指标。例如, 通过电位滴定法

可以测定食品中的总酸度，判断食品的新鲜度和品质。

(3)在制药行业中，自动电位滴定仪可用于药品的质量控制。例如，通过电位滴定法可以测定药品中的有效成分含量，确保药品的质量和安全性。

(4)在石油化工领域，自动电位滴定仪可用于测定石油产品中的酸值、碱值等指标。例如，通过电位滴定法可以测定润滑油中的酸值，判断润滑油的使用寿命和性能。

6 自动电位滴定仪的未来发展趋势

随着科学技术的不断进步，自动电位滴定仪也在不断发展。以下是自动电位滴定仪未来的一些发展趋势^[10]：

(1)智能化。未来的自动电位滴定仪将更加智能化，能够自动识别样品类型、自动选择最佳滴定条件、自动进行数据处理和分析。这将大大提高实验的效率和准确性。

(2)微型化。随着微电子技术的发展，自动电位滴定仪将朝着微型化的方向发展。微型化的自动电位滴定仪将更加便携，适用于现场检测和移动实验室。

(3)多功能化。未来的自动电位滴定仪将具备更多的功能，能够同时进行多种分析任务。例如，一台自动电位滴定仪可以同时进行酸碱滴定、氧化还原滴定、沉淀滴定等多种滴定分析。

(4)网络化。随着物联网技术的发展，自动电位滴定仪将实现网络化。通过网络连接，可以实现远程监控、远程控制和数据共享，提高实验的协同性和数据的利用率。

7 自动电位滴定仪的维护与保养

7.1 电极、滴定管和反应杯的维护

电极的状态直接影响测量结果的准确性，需要定期对电极进行清洁和校准。如果电极出现污染或老化，应及时更换。滴定管的精度直接影响滴定剂的加入量，需要定期检查其密封性和准确性。如果滴定管出现漏液或精度下降，应及时更换。反应杯是盛放被测溶液和滴定剂的容器，需要定期清洗反应杯，确保其无污染。

7.2 仪器的校准定期

对自动电位滴定仪进行校准能确保其测量结果的准确性。校准过程中应使用有证标准物质，并严格按照检定规程进行操作。

8 自动电位滴定仪的操作技巧

(1)选择合适的电极。不同的被测溶液可能需要不同类型的电极，因此在实验前应仔细选择合适的电极。例如，对于酸性溶液，应选择pH电极；对于氧化还原反应，应选择氧化还原电极。

(2)控制滴定速度。滴定速度过快可能导致滴定终点判断不准确，滴定速度过慢则可能延长实验时间。因此，应根据实验要求选择合适的滴定速度。

(3)保持溶液均匀混合。滴定过程中溶液的均匀混合可以通过调整搅拌速度来实现。搅拌速度过快可能导致溶液飞溅，搅拌速度过慢则可能导致溶液混合不均匀。

(4)定期校准仪器。校准过程中应使用有证标准物质，并严格按照检定规程进行操作。

9 结论与展望

本文探讨了自动电位滴定仪仪器示值误差的检定方法及相关注意事项。通过采用有证标准物质进行检定、严格控制实验条件以及采用先进的数据处理技术等措施，可以确保仪器的测量准确性和可靠性。同时，本文还针对实际应用中可能发现的问题给出了相关的解决办法。展望未来，随着科学技术的不断发展和实验室分析要求的不断提高，社会对自动电位滴定仪的性能和准确性也将提出更高的要求。因此，未来研究需要继续关注和研究自动电位滴定仪的新技术和新方法，不断提高其测量准确性和可靠性以满足实际应用的需求。

参考文献

- [1] 中国食品药品检定研究院. 中国药品检验标准操作规范电位滴定法 [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2010.
- [2] 中国国家标准化管理委员会. 食品卫生检验方法理化部: 分 GB/T 5009. 1—2003 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [3] 中国国家标准化管理委员会. 化学试剂标准滴定溶液的制备: GB/T 601—2016 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [4] 中国国家标准化管理委员会. 食品安全国家标准食品中铅的测定: GB/T 5009. 12—2021 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
- [5] 中国国家标准化管理委员会. 食品安全国家标准食品中水分的测定: GB/T 5009. 1—2021 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
- [6] 中国国家质量监督检验检疫总局. 自动电位滴定仪检定规程: JJG 814—2015 [S]. 北京: 中国质检出版社, 2015.
- [7] 修宏宇, 毛文. JJG 814—2015《自动电位滴定仪检定规程》解读 [J]. 中国计量, 2015, (7): 122-123.
- [8] 中国国家质量监督检验检疫总局. 通用计量术语及定义: JJF 1001—2011 [S]. 北京: 中国质检出版社, 2011.
- [9] 林秀云. 电位滴定法在现代分析化学中的应用进展 [J]. 理化检验(化学分册), 2022, 58(2): 241-248.
- [10] 修宏宇. 自动电位滴定仪的应用与发展趋势 [J]. 分析仪器, 2020, (4): 1-6.