

# 如何选购自动滴定仪

方建安

随着实践的需要和技术的进步,自动滴定仪的品种越来越多,可以说琳琅满目,用户在选购自动滴定仪时,往往感到有些无所适从,根据我几十年的实践,提出一些看法(不涉及产品的型号、名称与生产厂家),供广大用户选购自动滴定仪时的参考,有不妥之处可以讨论,这里仅起抛砖引玉的作用。

## 一、自动滴定仪的结构

目前市场上自动滴定仪的结构主要有以下几种:

- 1、普通玻璃滴定管加模拟滴定终点控制电路的自动滴定仪。
- 2、数字自动滴定管加模拟滴定终点控制电路的自动滴定仪。
- 3、数字自动滴定管加数字判别滴定终点的自动滴定仪。它又可为下列几种形式:
  - (1)由单片机控制的自动滴定仪,有组合式和整体式两种。
  - (2)由微机作为上位机控制由单片机控制的自动滴定仪,组成自动滴定系统,也有组合式和整体式两种。

前二种结构的自动滴定仪是属硬件滴定,功能少,精度差,很多滴定不能完成,但它的优势在于价格甚低,适用于滴定的锐度指数很高的滴定分析,或精度要求不高的滴定分析。

第三种结构自动控制滴定仪是当今的主流,功能多,精度高,几乎所有的滴定分析都可以完成(这是泛指,各种仪器差异很大)。

## 二、功能要多

自动滴定仪的功能主要从自动滴定方法和滴定过程与滴定后的数据处理两个方面的功能来考虑。

- 1、滴定方法功能主要有电位滴定法、光度(比色)滴定法、电流滴定法、电导滴定法和温度滴定法等。
- 2、滴定过程与滴定后的数据处理
  - (1)辨别终点的方法主要有微分滴定法、永定终点滴定法、预设终点滴定法、Gran 滴定法、线性滴定法等。
  - (2)数据处理主要有数据的平滑、实时滴定曲线的绘制、终点与假终点的辨别与删除、图谱的存储功能;终点自动检测与假终点的删除功能;人工生成终点功能;建立模板功能等。在光度(比色)滴定法、电流滴定法、电导滴定法和温度滴定法线性滴定中,两条相交直线的拟合与终点的求解等。

在做滴定分析时,首先考虑选择什么的滴定法,要求既能完成滴定分析任务,又能得精密度较高分析结果。主要考虑下列几个方面:

(1)等当点处的锐度指数 $\eta_{\text{equ}}$ 作为表示电位滴定准确度的量度。J.N.Butlerr 的研究表明: $\eta_{\text{equ}} > 1000$ , 滴定误差不超过 0.1%;  $\eta_{\text{equ}}$  在 0-1000 之间, 滴定仍是可行的, 但滴定误差较大, 为 0.1%-5%;  $\eta_{\text{equ}} < 10$ , 则无法确定滴定终点, 滴定无实际意义。如果滴定锐度指数较小的项目, 则选用微分自动滴定法, 不能选用预设终点法。

微分滴定法-当滴定进入到理论终点时, 离子浓度突变, 从而引起电极电位的相应跳变, 将这种跳变进行微分, 利用一次微分最大值来判别电位滴定的终点。它不需要预先知道终点的数值, 对滴定曲线不太陡(锐度指数较小)的终点也能检测来, 具有较高的分辨率和测定精度。预设终点滴定法和永定终点滴定法只有在滴定曲线较陡(锐度指数较大)的情况下才有较好的精度, 如果滴定曲线较为平缓, 由于终点附近溶液的离子强度很弱, 电位很不稳定, 造成较大的测量误差。所以通常用在精度要求不高的场合。

(2)对滴定剂耗用量较少的滴定, 如测定汽油与煤油等中的硫醇硫、碱性氮含量, 则通常

采用平滑曲线微分滴定法。

(3) 对于离子电极响应时间较长的滴定, 可改用其他滴定法, 如钙、钙镁的测定可用光度(比色)滴定法, 效果较好。通常借助指示剂颜色的变化来判别终点。依靠新型光度滴定传感器(专利产品)指示颜色的变化, 进行软件滴定, 以二条拟合直线相交确定为终点, 它较依靠人的视觉来判别终点有克服过滴误差和克服重现性差的优点, 因此具有较高的测定精度。

(4) 滴定空白样品时, 选用电位永停终点滴定法为好, 因为它在加入 0.01mL 滴定剂后就可以判别终点。而微分自动滴定法与平滑曲线微分自动滴定法都要用一定数据点后才能进行终点判别, 对含量很低的空白进行测定, 显然是不合适的。

(5) 自动滴定仪应有实时滴定曲线的绘制功能, 可供操作者进一步辨别滴定结果的正确性, 进而可以删除假终点。在多终点滴定中, 用于第一个终点与第二个终点靠得很近, 由于数据数不够不能判别第二个终点, 虽然有完整的 S 形滴定曲线和一次导数曲线, 但没有第二个滴定终点的结果, 这时可用人工(借助于鼠标器)生成终点功能。

(6) 自动滴定仪应具有实时图谱的存储功能, 特别在化工、医药产品出口时, 只提供检测结果, 没有实时图谱没有说服力。

选购自动滴定仪从功能角度去考虑通常功能多的总是比功能少的好(专用仪器除外)。

### 三、使用时设置要简单

这个问题也是用户选购自动滴定仪的一个条件, 在有些自动滴定仪的说明书中可以看到, 在滴定前首先要按要求设置很多参数, 然后再进滴定, 比较烦琐, 这是用户不太想做的, 出自无奈, 好在有建立模板功能来弥补这个不足。

由于计算机技术的发展与如此普及, 使自动滴定仪实现操作者提供少量的对话信息后, 就能自动完成整个滴定, 而又向操作者提供尽可能多的信息(测定结果、实时图谱、中间过程数据等)。正如朱良猗老总多次提出的分析仪器应做成象“傻瓜照相机”一样的仪器。

### 四、用户能否有权校正自动滴定仪中滴定管发送精度

早期的数字自动滴定管的发送体积多少是根据显示器显示的体积数、步进电机转一周需要的脉冲数、螺杆的螺距大小和注射器的直径大小等数据综合计算确定的, 并且精密加工组合而成的。产品在使用初期具有较高的精度, 随着使用时间的增长, 由于机械磨损等原因, 系统误差越来越大, 对于这一点使用者是无能为力的。

自从计算机特别是单片机的介入后, 这个问题就得到了很好的解决, 在一些自动滴定仪中, 使用者可以通过发送定量的蒸馏水, 用电子天平称重的方法校正, 修改仪器中的滴定系数, 这样滴定管的滴定精度就能得到保证。

在下几种情况下建议校正滴定管的精度:

(1) 新仪器使用前; (2) 夏天与冬天环境温度差较大; (3) 长期使用, 没有校正过; (4) 更换滴定管备件后。

### 五、滴定管防漏、耐酸与耐碱性能要好

对用户来说自动滴定仪中滴定管的漏液是用户最头痛的事, 不但影响滴定精度, 而且容易损坏自动滴定仪。

因此, 用户在选购自动滴定仪时, 必须要求滴定管不漏液, 同时要求在使用中能耐高氯酸-冰醋酸溶液的腐蚀, 又能耐氢氧化钠强碱腐蚀。

通常玻璃滴定管只能耐酸而不能耐强碱, 而经过较长时的实践, 证明由聚乙烯组成的滴定管, 在防漏、酸腐和碱腐方面都有很好的性能。

### 六、影响滴定分析精度的一些基本因素

电位滴定法是一种常量精密分析方法, 它的主要精度主要取决于以下几个因素:

- 1、 滴定反应的平衡常数 K;
- 2、 滴定时所选择的具体参数;
- 3、 电位滴定终点的判别方法;
- 4、 滴定剂浓度的准确度;
- 5、 滴定管发送精度;
- 6、 滴定池的结构。
- 7、 样品前处理与滴定时吸液 (或称重) 引起误差等因素。

在上述诸因素中, 样品前处理与滴定时吸液 (或称重) 引起误差和化学反应的因素是决定滴定精度的最重要而且是最根本的因素。这里简单叙述只跟化学反应有关的锐度指数的问题, 其他因素请参阅有关参考文献。

锐度指数

通常等当点附近的滴定曲线愈陡, 则滴定误差愈小。而斜率总是取决于滴定反应的平衡常数 K, 所以滴定曲线的斜率代表了由滴定反应热力学所决定的准确度的限度。这下点是不可能用实验技巧和改进仪器加以改变的。

另外等当点处的滴定曲线又取决于实验所选择的参数。所以只有在同样的实验条件下得到的滴定曲线才能比较斜率。为此引进了锐度指数这个概念。

$$\eta = \partial \log(C) / \partial \Phi$$

式中 C 为被测物质的浓度;  $\Phi$  为滴定分数 (可以表示为体积比)。

滴定过程中所监测的电位是被测物质浓度 C 对数的线性函数 ( $E = A + B \log(C)$ )。同时  $\Phi$  按定义与 V 成正比。所以等当点附近滴定曲线的斜率便与锐度指数  $\eta$  成正比。所以

$$\Delta V = (E_{\text{end}} - E_{\text{equ}}) / \gamma \eta_{\text{equ}}$$

所以可将等当点处的锐度指数  $\eta_{\text{equ}}$  作为表示电位滴定准确度的量度。J.N. Butlerr 的研究表明:  $\eta_{\text{equ}} > 1000$ , 滴定误差不超过 0.1%;  $\eta_{\text{equ}}$  在 0-1000 之间, 滴定仍是可行的, 但滴定误差较大, 为 0.1%-5%;  $\eta_{\text{equ}} < 10$ , 则无法确定滴定终点, 滴定无实际意义。再好的滴定仪也无能为力了。

所以, 有了一台高精度的电位滴定仪, 不一定所有的滴定反应都能得到精确的分析结果。

## 七、性能价格比

性能好坏通常从几个方面去考虑:

- 1、 **功能多少** 主要从提供用户能选择滴定方法 (应用软件)、对数据和图谱处理功能多少来考虑。

各种滴定分析由最适用的滴定方法来完成的, 无疑仪器提供较多的滴定方法功能是一件好事 (专用仪器除外)。例如对于某些离子电极响应时间较长的, 它不适合于电位滴定法, 而采用光度传感器进行光度滴定就能得到非常好的效果。对于等当点处的锐度指数  $\eta_{\text{equ}}$  较小的滴定, 就不能预设终的方法和永停终点的方法来滴定, 否则滴定的误差很大, 而只能选用微分滴定法, 才能得到较好的测定结果。如果在出口商品时, 必须提供实时图谱的, 必须选购有图谱输出的自动滴定仪。如果只做等当点处的锐度指数  $\eta_{\text{equ}}$  较大的滴定, 而滴定的精度要求不高, 可采用预设终的方法和永停终点的方法来滴定就可以了等等。

通常功能多的售价贵, 功能少的售价便宜, 但同类型的仪器中, 价格悬殊很大, 这就涉及一个性能价格比的问题, 毫无疑问用户应该选购性能价格比高的产品, 但价格贵不等于性能一定好, 不可否定的人为因素的作用——。

总而言之, 购买那种自动滴定仪用户一定要从实际出发。

- 2、 **测量结果的准确性和重现性、耐用** 这应该是一个起码的要求。

由于时间关系, 只能写到这里, 请多多指正。