

ZD-2型

自动电位滴定计

使用说明书

上海第二分析仪器厂

目 录

一、仪器的用途	1
二、仪器的规格与性能	1
三、仪器的工作条件	2
四、仪器的组件与备件	2
五、仪器的工作原理与结构	3
(一) ZD-2型滴定计	3
(二) DZ-1型滴定装置	6
(三) 滴定计与滴定装置配套的应用原理	7
(四) 电磁控制阀	9
六、仪器的外部元件及配件说明	10
七、仪器的安装与配套	14
八、仪器的使用方法	15
(一) 单独使用	15
(二) 自动滴定	17
(三) 酸度或电极电位的控制	20
(四) 手动滴定	20
九、仪器的维护以及常见故障的排除方法	21
十、缓冲溶液的配制	22
十一、仪器的电子线路及元件参数	23
ZD-2型元件参数表	23
ZD-2型电路原理图	29
DZ-1型元件参数表	31
DZ-1型电路原理图	33

前 言

本说明书供给操作人员熟悉和掌握“自动电位滴定计”之用。仪器的使用寿命以及指示数值和分析结果是否正确，均与使用方法有关，在未熟识本说明书以前，希勿轻易使用，以免遭受损失。

成套仪器由“ZD—2型电位滴定计”和“DZ—1型滴定装置”二个部件所组成。前者还可单独当作酸度使用。

在本说明书中，注明为“单独使用”者，即为ZD—2型单只作酸度计使用的情况；其余均为配套使用的叙述。

ZD—2型自动电位滴定计——以下简称“ZD—2型”或滴定计；DZ—1型滴定装置——以下简称“DZ—1型”或滴定装置。电磁控制阀简称为电磁阀。

一、 仪器的用途

“ZD—2型”在单独当作酸度计使用时，适用于：

1. pH测定——供实验室取样测定水溶液的酸碱度；
2. 电位测定——测量电极的电位或其他毫伏值。

“ZD—2型”与“DZ—1型”配套使用时，适用于：

1. 供化验室应用电位滴定法进行容量分析；
2. pH值或电极电位的控制；
3. 用人工手动电位滴定法进行容量分析。

二、 仪器的规格与性能

1. 单独使用

项 目	测 量 范 围	电表最小分格	电极内阻	精 度
测 pH	0~14 pH	0.1 pH		±0.1 pH/3 pH
测电位	-700~0~+700 mV		1 KMO Ω	
测电位	0~+1400 mV	10 mV		所有分度线上 ≤ ± 8.4 mV
测电位	0~-1400 mV			

2 容量分析：

滴液浓度	控制精度
~1 N	≤0.02ml

3 自动酸度滴定：

滴定浓度	控制精度
0.1 N	≤0.1 PH

4 自动电极电位控制：

滴定浓度	控制精度
0.1 N	≤10mV

5 终点调节范围：PH1~13 或 100~1300mV 之间。

6 滴定预控制范围：离开终点 100~300mV 或 1~3 PH。

7 耗电量：ZD—2型 10VA； DZ—1型 13VA。

8 体积： ZD—2型 275×260×160 %;

DZ—1型 112×270×265 %。

9 重量： ZD—2型 7 Kg； DZ—1型 7 Kg。

三、仪器的工作条件

1 空气温度： 0~35°C。

2 空气相对湿度： ≤85%。

3 电源电压及波动幅度： 220V±10%。

4 电源频率： 50±4Hz。

四、仪器的组件及备件

(一) 组件：

- | | |
|------------------|-----|
| (1) ZD—2型自动电位滴定计 | 1 台 |
| (2) DZ—1型滴定装置 | 1 台 |
| (3) 231型玻璃电极 | 3 支 |

(4)	232型甘汞电极	2支
(5)	213型铂电极	2支
(6)	214型镁电极	2支
(7)	215型钨电极	2支
(8)	216型银电极	2支
(9)	217型特殊甘汞电极	2支
(10)	电极夹子	3只
(11)	电磁控制阀	2只
(12)	滴管夹	2只
(13)	CTD ₃ 型电源线	2根
(14)	CK ₃ 型双头联接插塞线	1根
(15)	50mL烧杯	3只
(16)	搅拌棒(大、中、小)	各1支
(17)	0~80°C温度计	1支
(18)	滴液管	2根
(19)	缓冲溶液PH4、7、9	各1瓶
(20)	氯化钾溶液	1瓶
(二)	备件:	
(1)	电磁阀用橡皮管	2根
(2)	滴液管	2只
(3)	接触器	1只
(4)	三芯记录器插头	1只

五、仪器的工作原理及结构

(一) ZD-2型滴定计:

1. 作酸度计使用: 酸度计是一种用电位法来测定PH值的测量仪表。主要利用一对电极在不同的PH值溶液中能产生不同的直流毫伏电动势, 在将此电动势输入到电计后, 经过电子线路的工作, 可在电表上指示出测量的结果。

在这对电极中，一支称为指示电极（即玻璃电极），另一支称为参比电极（即甘汞电极）。在测定 PH 值的过程中，它们所起的作用不一样。前者的电位是随着被测溶液的 PH 值而变化，并符合“涅尔斯”公式；后者的电位是固定的，与被测溶液的 PH 值完全无关，这是二支电极的基本性能。

根据涅尔斯公式，指示电极的特性是：

$$\Delta mV = -58.16 \times \frac{273 + t}{293} \times \Delta PH$$

式中： ΔPH —— 不同 PH 值溶液的差数；

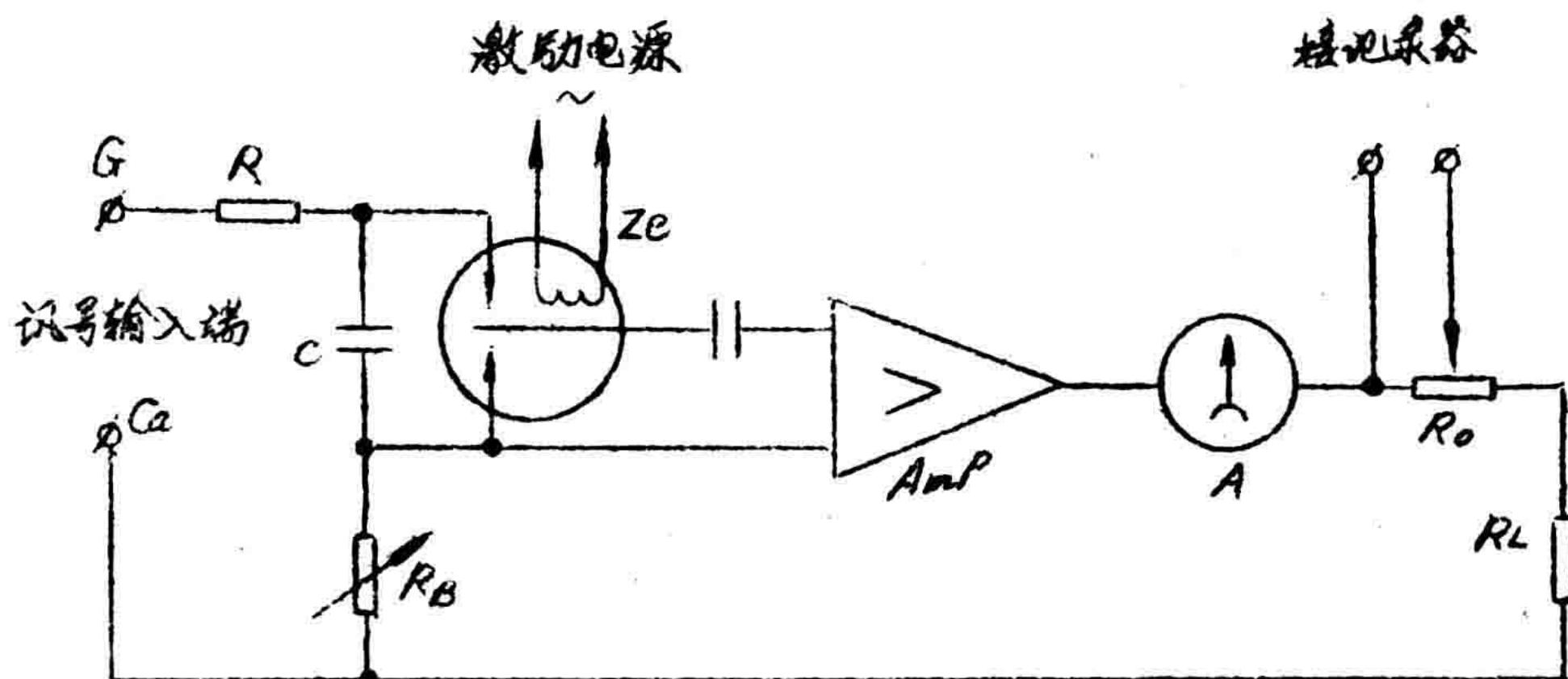
ΔmV —— 所产生的电动势毫伏值的差数；

t —— 被测溶液的温度 ($^{\circ}\text{C}$)。

玻璃电极所产生的电动势是直流毫伏级的性质，而且它的内阻很高，约在数百兆欧左右。因此欲测该电讯号的电计，必须是一台能够满足于高阻抗输入的直流毫伏计。

“ZD-2”的电讯号测量系统采用了调制式电子电路，把一对电极所产生的直流电讯号先经过调制，使之变为交流性质的电讯号，经交流放大，然后解调，再使其还原为已被放大过的直流讯号，从而驱动直流电流表指示出所测量到的读数。

由于调制式放大器是用交流放大的形式来放大直流讯号，因此仪



图一 调制式放大器的工作原理图

图一中：G —— 玻璃电极接入端 A —— 指示电表
 Cal —— 甘汞电极接入端 R_o —— 讯号输出调节器
 ZB —— 斩波调制器 RL —— 电位取样电阻
 AMP —— 放大器 R β —— 负反馈网路

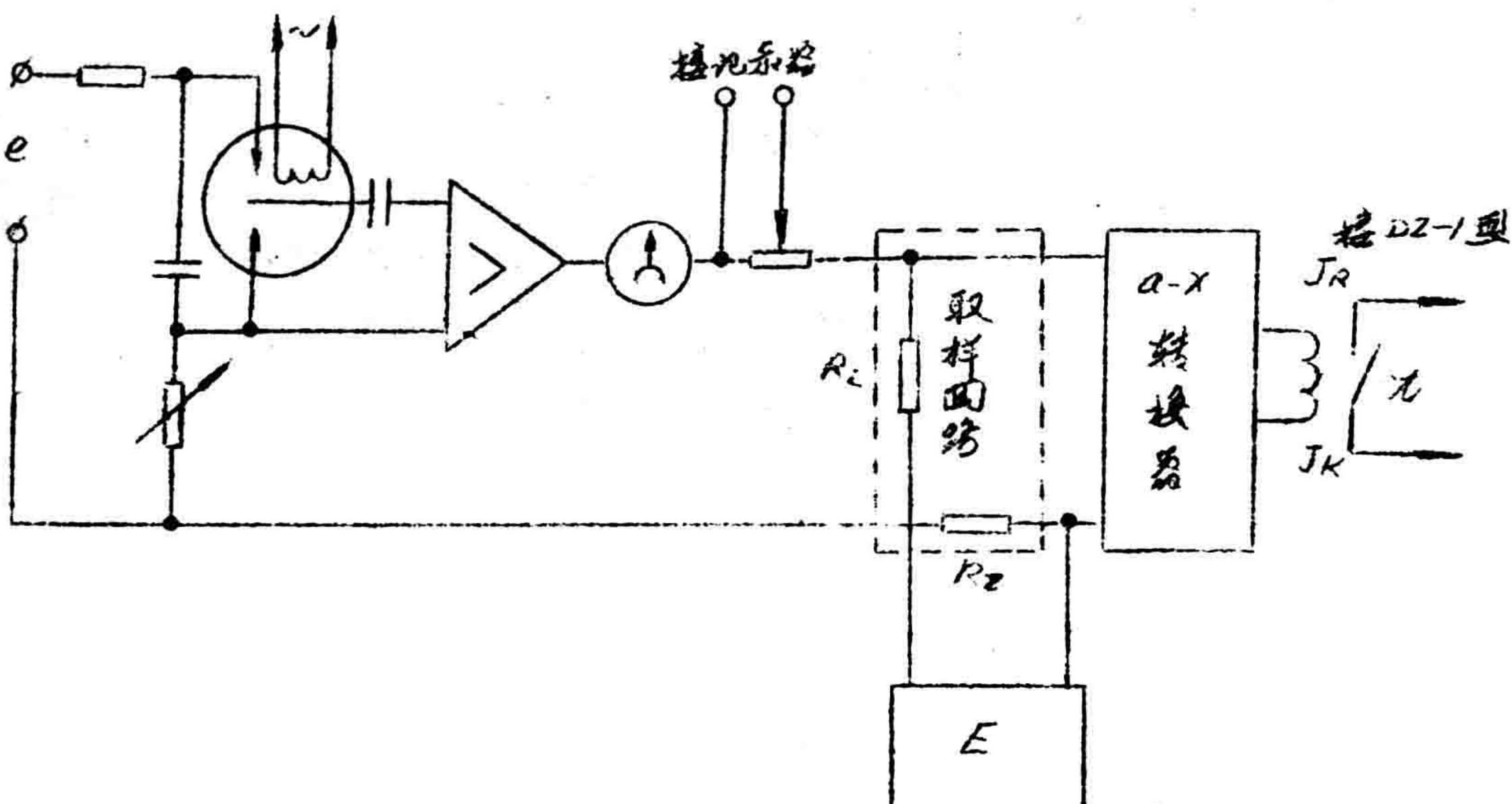
器可达到近于无零点漂移的水平；调制电路具有深度的负反馈，由此而使仪器的输入阻抗可达较高的数量级。满足了测量高内阻讯号源的要求。

调制式放大器的工作原理图见图一。

2. 作滴定计使用：在“ZD—2型”内，除了调制式测量电路以外，还有一组“继电器开关吸通时间的长短”与“测试讯号的大小”互成正比的开关电路，简称为e（测试讯号）—t（吸通时间）转换器。

当已经调节好滴定终点的位置以后，经切换开关的转换，在进行滴定的过程中，通过取样回路和“e—t转换器”，就可把电极系统所测到的直流讯号e和预定终点单位的差值，转换成短路脉冲t的输出。这一短路的输出，即为DZ—1型所需的输入讯号。

滴定计的工作原理图见图二。



图二 滴定计的工作原理图

图二中：RZ — 参比内阻（阻值 = RL）；
 E — 预定终点的调节电源；
 JR — 继电器线圈；
 JK — 继电器开关。

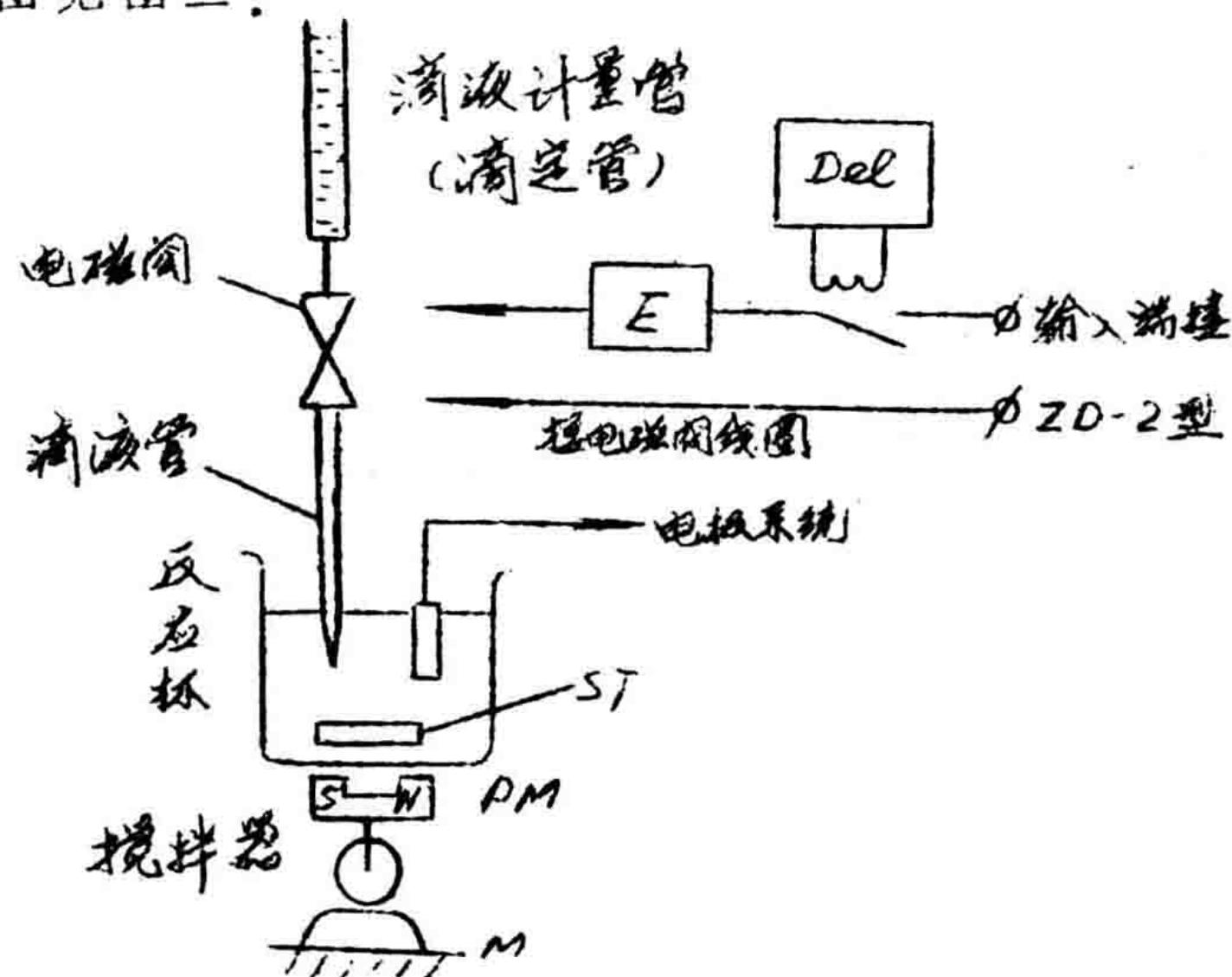
(二) DZ - 1 型滴定装置：

DZ - 1 型本身是一台电磁搅拌器，它起着承托滴定管、溶液杯以及电极系统等零部件的支架作用，并由一个电磁阀门作为控制滴液流向反应杯的流量的执行机构，在自动滴定时，阀门的开通或闭塞是由 ZD - 2 型所输出的短路脉冲讯号行驱动的。图二中 JK 短路，则阀门畅通；JK 开路，则阀门闭塞。

DZ - 1 型内还有一组用以当滴定到达终点时不让出现过滴现象的电子延迟线路，若滴定到达预定终点后于 10 秒左右时间内（该一时间的需要是为了保证反应达到平衡）不再变化，则该延迟电路就会自动使电磁阀门永远闭塞，即使有某种原因使电表指示值远离终点时，也不致再有溶液加入，这样可提高容量分析的准确性。

DZ - 1 型为双联式，以便利用户在做大量分析工作时，可快速地转换使用。

工作原理图见图三：



图三 DZ - 1 型工作原理图

图三中： D_{el} — 延迟电路； E' — 电磁线圈工作电源；
 ST — 搅拌棒； P、M — 永久磁钢；
 M — 电动机。

(三) 滴定计与滴定装置配套应用原理：

这二台仪器配套使用时，需用 CK₃ 型双头插相互联接。电源是分别供给的。

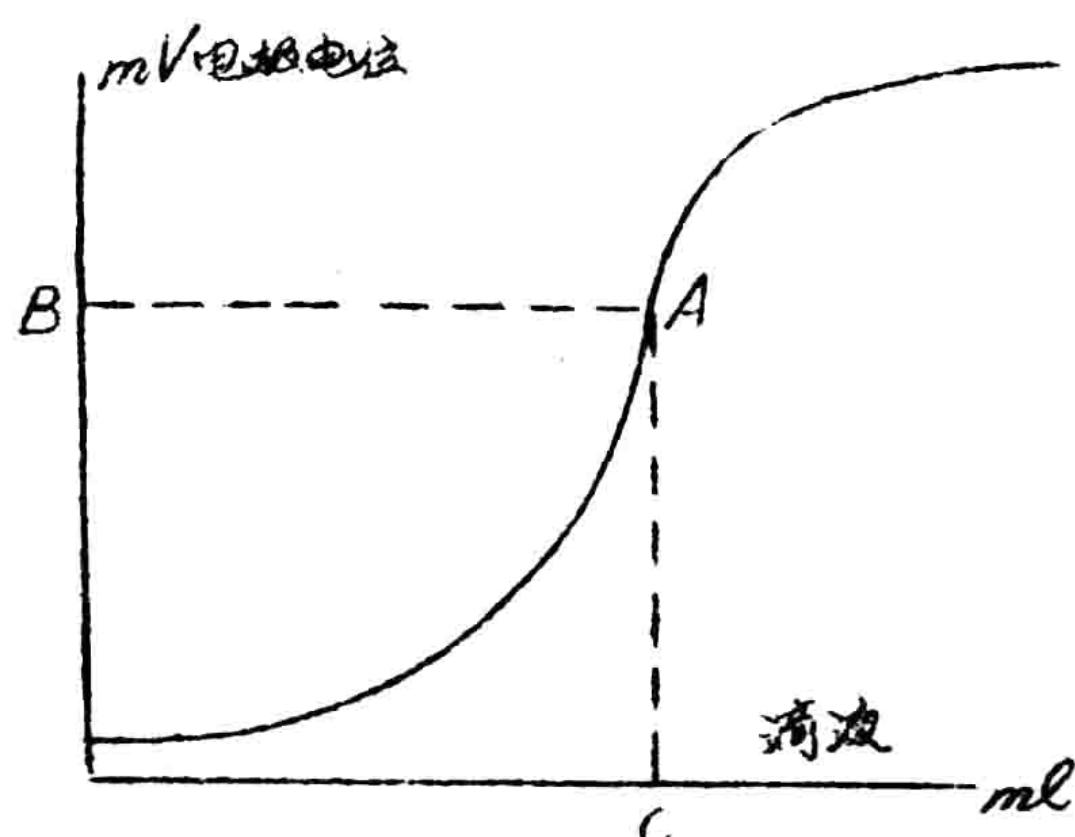
滴定仪器是按照应用电位法来进行容量分析的原理进行设计的。在作各种滴定分析时，装配以适当的指示电极，则在指示电极上所产生的电位值变化的高大值将在滴定和被滴液等当量浓度时出现。图四是用电位法进行容量分析的典型曲线，它是在滴定分析过程中，把指示电极的电位和当时滴液的加入体积逐点记录下来试验制成的曲线。

从曲线可看出 A 点的斜率最大，即此时由于滴液的加入而引起指示电极电位值的变化最大。该点称为等当点或滴定终点。

对应的 B 点是等当电位或

终点电位，C 点是滴液的等当溶积。滴定曲线的斜率虽与滴液和被滴液的当量浓度有关，但在一般的滴定过程中，A 点处的斜率总是曲线中最大的，因此以终点电位来审定滴定终点，可具有一定的精度。

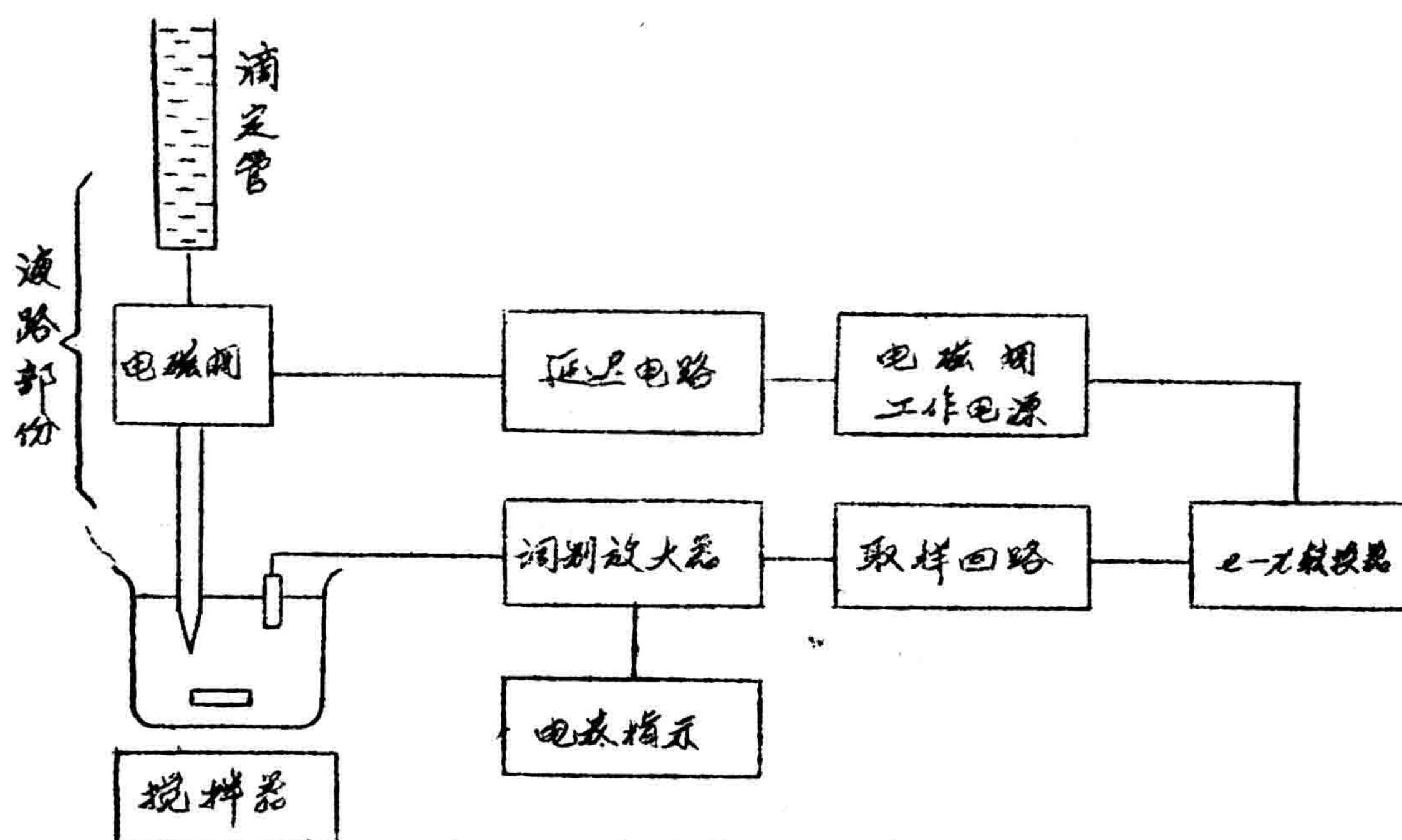
ZD-2型利用这一原理，以终点电位来审定滴定终点，仪器借助于一套电子控制系统和可控电磁阀门，使得电极电位在达到终点电位时，滴液能自动停止滴入。由图四可见，在滴定分析中，由于离开当量点较远时，即使是加入较多的滴液，所引起的电极电位的变化却是很小的，相反地，在接近当量点时，即使加入微量的滴液，也将引起电极电位的极显著的变化。因此，从缩短分析时间的角度来要求，在



图四 典型的滴定曲线

离开当量点较远时，滴液的加入量要大；从提高分析精度的角度来要求：在接近当量点时，滴液的加入量要小，基于以上二个要求，在ZD-2型中，采用了由预控制调节器来进行调节的自动变换滴液流速的控制电路，既缩短分析时间，又可提高分析精度，并使操作尽量方便和可靠，不需要在分析过程中人为地来调节滴液的流速。

预控制调节器的作用是：当离开滴定终点较远时，滴液流速很快甚至液路直通无阻，当由于化学反应而使电极电位趋向于终点电位而到达预控制调节器所选定的预控位置时，滴液就从滴路直通的状态变化到在一个固定周期内作一较长的流通速度。等到电极电位接近于终点位置时，预控制调节器就不起作用，使滴液从同一个周期中原来是作较长的流通速度转变到只作较短时间的流通速度，至于到达预定终点时停止滴定为止。预控制调节电位的确切数字无法规定，因它与滴定曲线的形状、化学反应的速度、滴液的浓度、被滴液的搅拌速度以及电极建立平衡速度等均有关系。本仪器所设计的预控制调节器是连续性的，与终点电位的差数可在 $100\sim300mV$ 或者 $1\sim3\text{ pH}$ 范围内任意调节。同一溶液在做过数次分析后，就可掌握适度的调节位置。



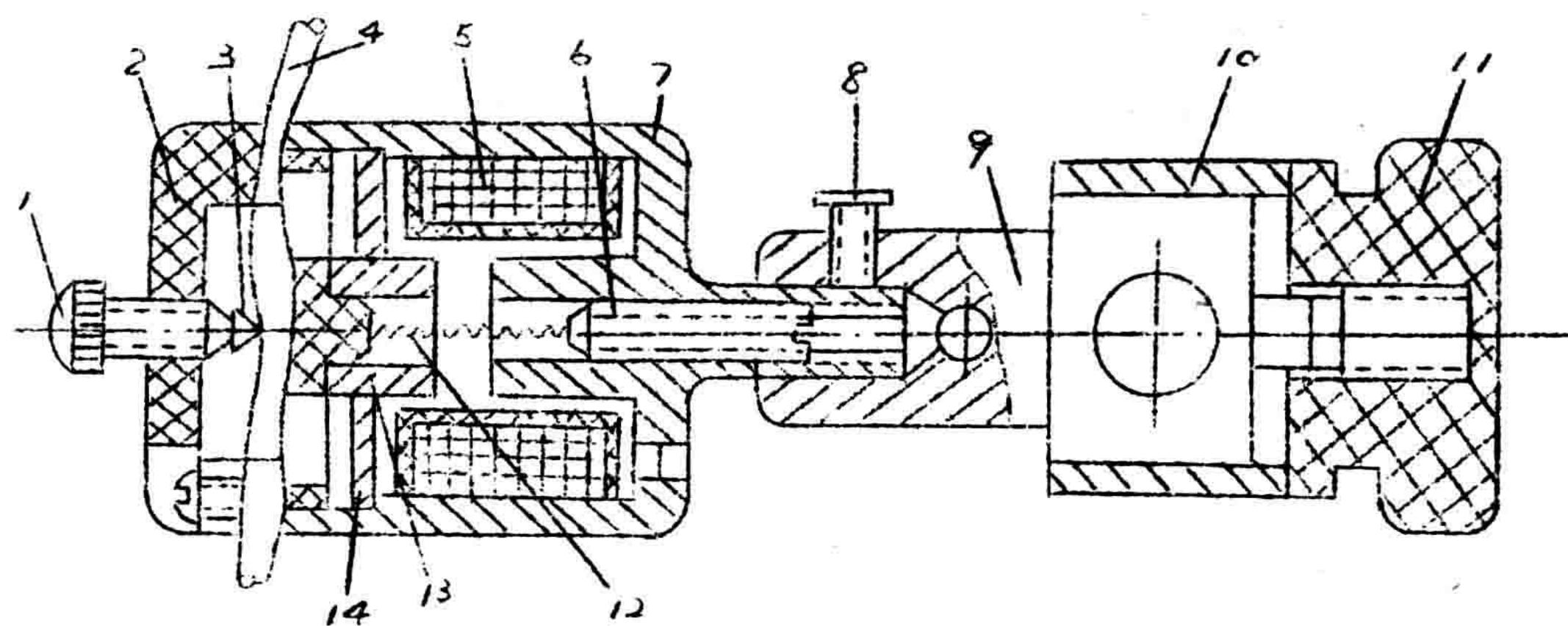
图五 整个装置的方框原理图

此外，在滴定分析过程中，电极电位变化的方向决定于滴液的性质，即预控制电位应高于或低于终点电位是由滴液的性质所决定的。本仪器的“滴液选择”器就是为此目的而设置的。

图五为整个装置的方框原理图：方框原理图表示了在自动滴定过程中的电化学闭合环节。

(四) 电磁控制阀：

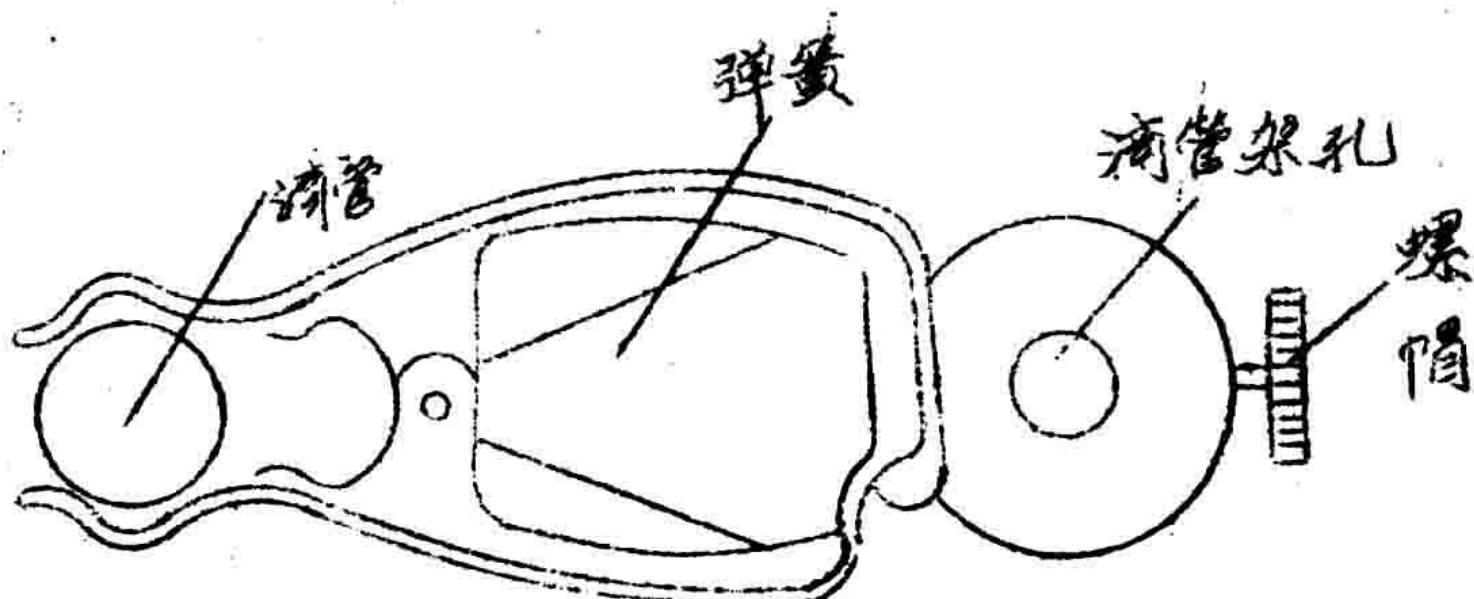
电磁阀内吸铁线圈的电源由整流后获得的 24 伏直流电压供给。利用调节螺钉(6)和支头螺钉(1)使弹簧片(3)的尖角，将弹性较好并耐酸碱的橡皮管(4)紧紧地顶在吸铁(13)上面，使滴液不能通过橡皮管滴下。当来自于 ZD-2 型的开关讯号，使吸铁线圈的电源接通后，则吸铁被吸向线圈一侧，使原来被压紧的橡皮管被放松。因此，滴液顺利通过橡皮管滴下。当开关讯号开始，使吸铁线圈的电源断开，则吸铁仍被弹簧(12)顶回原处。仍使橡皮管被弹簧尖角夹紧，滴液随即停止滴下。滴液的流量除与滴定管中试液的液压大小和线圈对吸铁的吸力大小有



- | | | | |
|---------|---------|--------|---------|
| 1. 支头螺钉 | 2. 端盖 | 3. 弹簧片 | 4. 橡皮管 |
| 5. 线圈 | 6. 调节螺钉 | 7. 壳体 | 8. 支头螺钉 |
| 9. 夹心 | 10. 夹套 | 11. 螺帽 | 12. 弹簧 |
| 14. 导磁环 | | | 13. 吸铁 |

图六 电磁阀结构示意图

关外，主要取决于吸铁线圈电源的接通时间的长短，即取决于 ZD - 1 型输出的开关讯号。



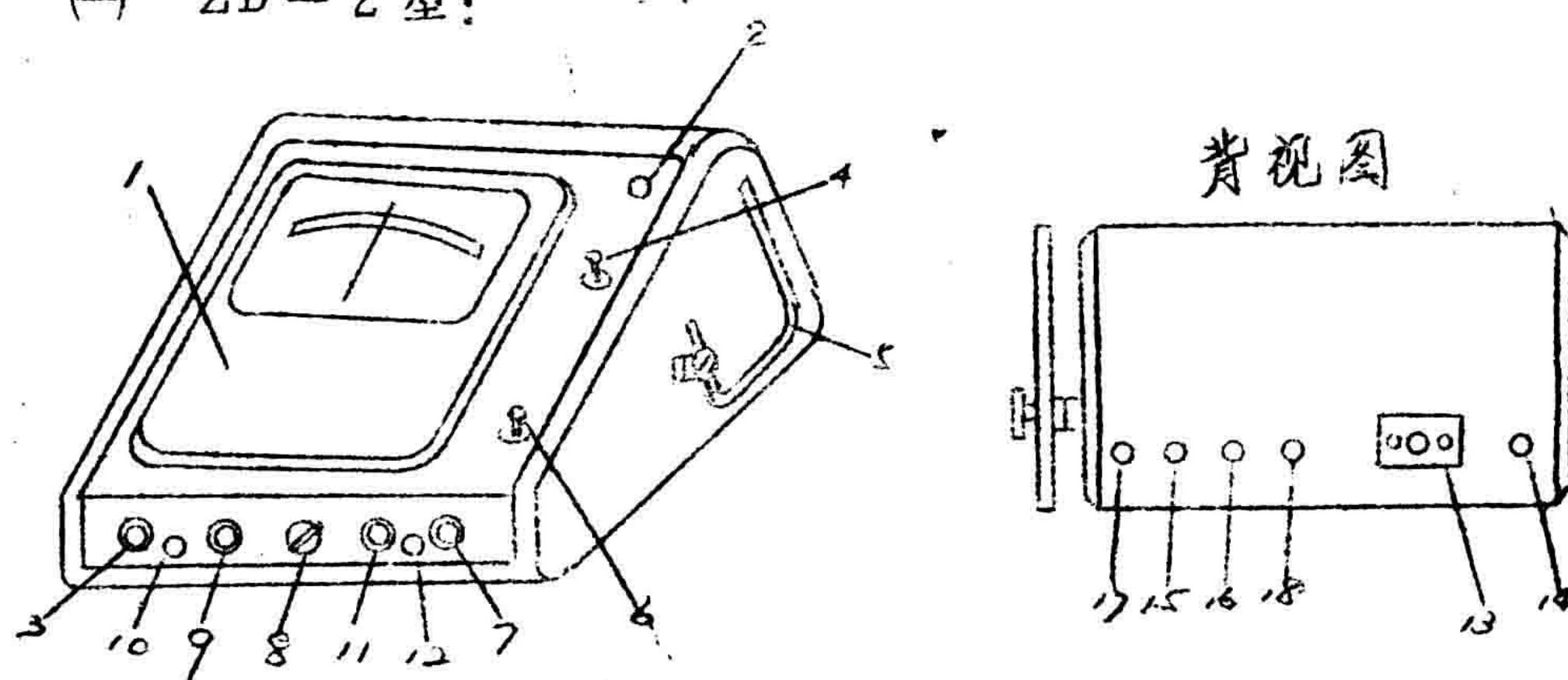
图七 滴管夹

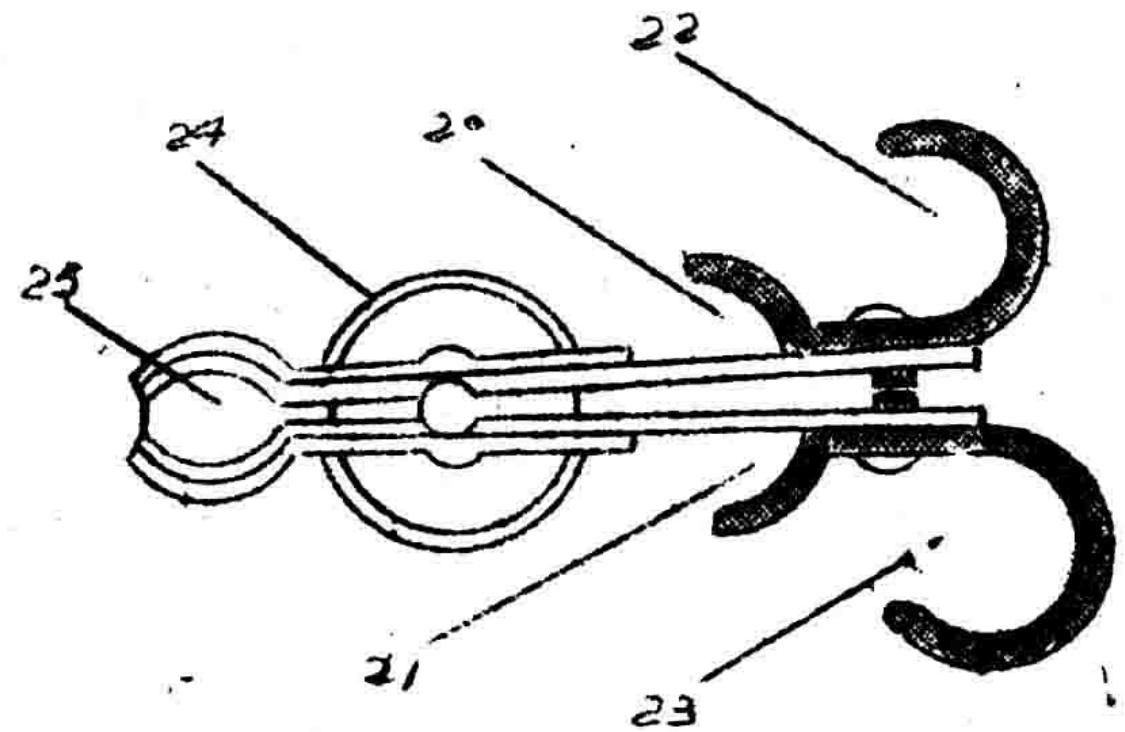
电磁阀由两个重叠的同样直径的夹心孔和夹套孔穿过滴定架再由调节夹螺帽固定之，固定高度可视需要在滴定架上任意调节。滴管架和电极架孔的上端安装滴管架，下端安装电极架。

滴定管用滴定夹夹住，并可在滴管架上选择合适的高度后加以固定。电极架上的电极夹也可调节高度。它可同时夹住玻璃电极、甘汞电极、滴液管和温度计。

六、仪器的外部元件及配件说明

(一) ZD - 2 型：





图八 仪器及电极夹子外观示意图

图八中编号说明：

- | | |
|------------|--------------|
| 1、指示电表 | 14、电源开关 |
| 2、玻璃电极插孔 | 15、记录器输入插座 |
| 3、预控制调节器 | 16、输出电压调节器 |
| 4、甘汞电极接线柱 | 17、DZ—1型“单元组 |
| 5、工型电极杆 | 合”配套插座 |
| 6、读数开关 | 18、暗调节器 |
| 7、校正器 | |
| 8、选择器 | 20、温度计夹口 |
| 9、预定终点调节器 | 21、滴液管 |
| 10、滴液开关 | 22、甘汞电极夹口 |
| 11、温度补偿调节器 | 23、玻璃电极夹口 |
| 12、电源指示灯 | 24、弹簧圈 |
| 13、三芯电源插座 | 25、电极杆夹口 |

1. 指示电表：05级拉丝式镜面标准表，弧长135%，刻度共计140小格，量限为±7 PH和±700mV。

2. 玻璃电极插孔：该插孔内部连接着一个高绝缘性的开关器。在作测量 PH、mV或作“PH定位”时，应将指示电极的插头全部插入插孔内，此时内开关断开，指示电极与仪器输入端相连接；在调节仪器零位时，应将电极插头拔除，此时开关短路，仪器输入端与地线相联接。

3. 预控制调节器：这一调节元件系滴定速度比例调节器，详见五、(三)配套应用原理一节。

4. 甘汞电极接线柱：紧固甘汞电极引出线。

5. L型电极杆：电极杆的活动位置只可作直角调整。

6. 读数开关：系指示电表的短路开关器。当放开时，电表线圈被其短路而退回到中值；揿下时始能使电表指示出读数。使用时，无论是要揿下或放开，只需要向下一揿即可，不用旋转。

7. 校正器：可作“PH定位”调整以及调节土mV零位等用。配套使用时也起着同样的作用。该调节器系一多圈电位器，调节精度较高。

8. 选择器：共分mV测量、PH测量、终点、PH滴定、mV滴定等五档。二个测量档仅作测量使用。其余三档为配套滴定时使用。

9. 预定终点调节器：该元件用以调节预定滴定终点的数值，其值由电表直接示出，该调节器只有当选择器指在“终点”档时始可从电表上看到调节作用，所以一经被调好以后，在整个滴定过程中不能再动，否则，将因终点值的变动而影响分析结果的准确性。

10. 滴液开关：用以选择滴定反应的方向，由滴液性质决定。

11. 温度补偿调节器：在单独作PH测量使用时，温度器应指在被测溶液的实际温度的位置上，以补偿溶液的温度影响。

12. 电源指示灯：作电源接通指示。

13. 三芯电源插座：由仪器附件三芯电源线阳座插入，作接通外电源用。

14. 电源开关：开或关的方向由仪器背部铭牌注明。

15. 记录器输入插座：如果需要把连续测量的结果记录下来时，可用附件(4)三芯记录器插头（联线时注意：用其被胶木绝缘的二个连接点，通地接点不可用）将仪器与记录器联系起来即可。

16. 输出电压调节器：为配合各种记录器不同的满度量程所设置的，当电表作土满度值指示时，其电压调节范围为0~±0.5V。内阻为0~1KΩ。

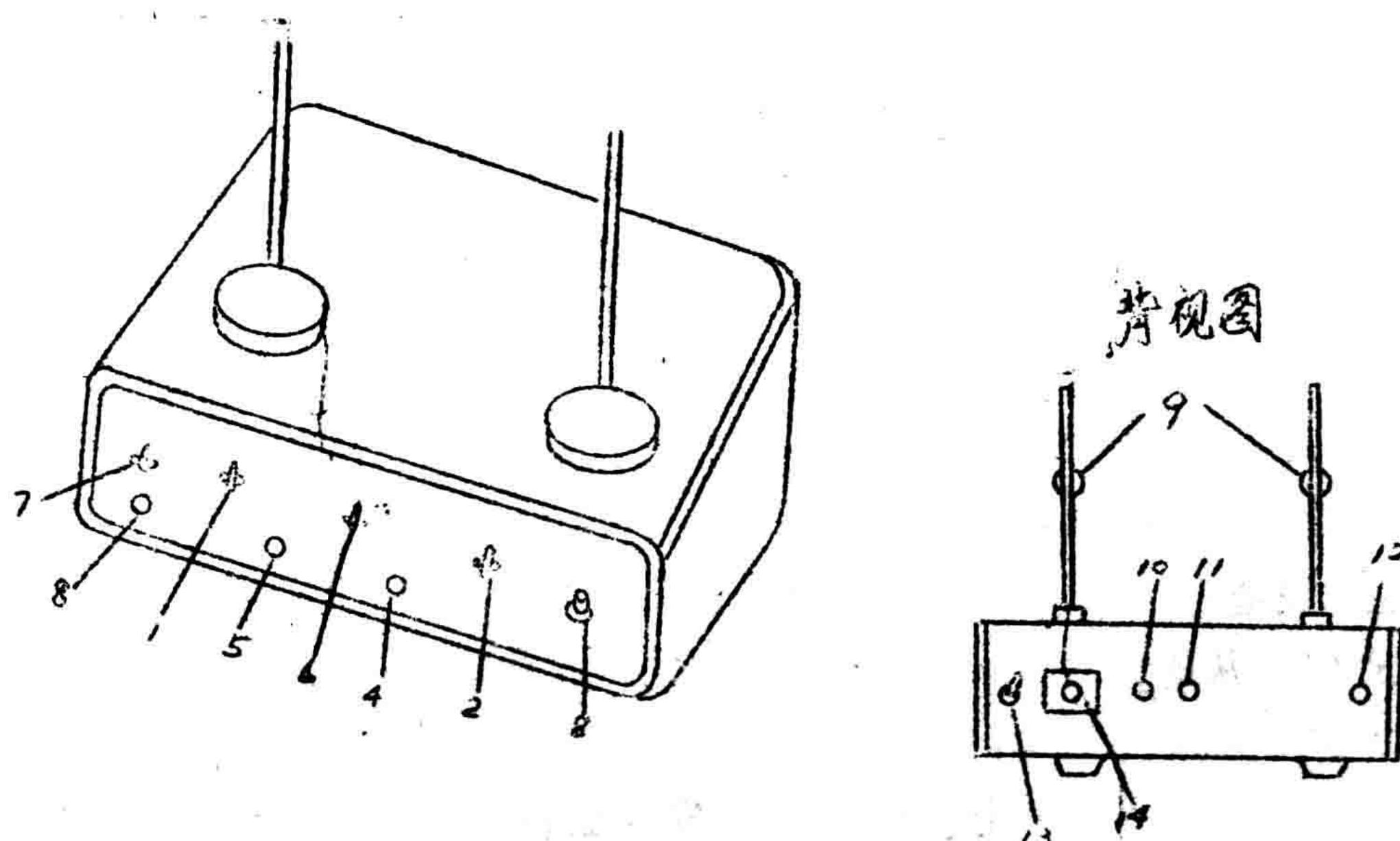
17. 配套插座：单独使用时，该插座无用；配套滴定时，由附件

(10) 双头联接插头 ZD-2 型与 DZ-1 型相互联接。

18. 暗调节器：该元件为便利仪器生产调试时所用。用户请勿擅自更动，否则必将损坏仪器的准确度，并且在没有一整套调试装备的条件下，欲想复原也将是不可能的。务请用户切切注意。

(二) DZ-1 型：

仪器的外部元件见图九。



图九 仪器的外部元件图

图九中编号说明：

- | | |
|-----------|------------|
| 1、电磁阀选择开关 | 8、搅拌指示灯 |
| 2、工作开关 | 9、电磁控制阀 |
| 3、滴定开始微开关 | 10、电磁控制阀插座 |
| 4、终点指示灯 | 11、电磁控制阀插座 |
| 5、滴定指示灯 | 12、配套插座 |
| 6、转速调节器 | 13、电源开关 |
| 7、搅拌开关 | 14、三芯电源插座 |

1. 电磁阀选择开关：该元件为电磁阀的转换器。当选择开关置

于“1”时，左面的电磁阀工作，若置于“2”时，则右面的电磁阀工作。

2. 工作开关：根据仪器的不同滴定方式而分为“滴定”、“控制”和“手动”等三档。

3. 滴定开始按钮：当工作开关置于“滴定”时，在一切准备就绪后，只要将该按钮按下二秒钟左右，滴定工作就立即开始，然后可随即放开。

4. 终点指示灯：用以指示滴定工作是否正在进行的指示装置。在到达终点后数秒时间内自动熄灭。

5. 滴定指示灯：用以表示电磁阀开通时间长短的指示装置。

6. 转速调节器：用以调节电磁搅拌器的转速。

7. 搅拌开关：即电磁搅拌器的电动机的电源开关。

8. 搅拌指示灯：用以表示搅拌电动机是否接通电源的指示装置。

9. 电磁控制阀：详见五、四一节。

10. 11. 电磁阀插座：供电磁线圈电源回路的输出端。

12. 配套插座：与 ZD—2 型联接的配套插座。

13. 14. 从略。

七、仪器的安装与配套

两台仪器所使用的电源均为交流市电，电压与频率须符合铭牌上所注明的数据。所备的电源线的长度或电源插头不适合用户要求时。用户自行更换，但须分清接线位置和妥善接地。

单独使用时，无特定的要求。

配套滴定时，应将 DZ—1 型滴定装置放在右面。由附件(14)分别插入二台仪器的配套插座。把管形金属滴定架旋紧在 DZ—1 型上部的二枚螺丝上。在管架上装一个限制电磁阀降落位置的可调整不同高度的紧圈。该紧圈预先固定在滴定架上部，其紧固螺帽置于侧面以便调整。将电磁阀上的夹心孔和夹套孔对齐，然后穿过滴定架，搁在紧圈上，并稍稍旋紧电磁阀的固定螺帽。滴管架和电极架分别旋紧在电磁阀的

上面和下面，将电极夹夹口穿进电极架，并选择适当的高度，将滴管夹穿进滴管架并也选择好适当的高度后旋紧。把左右两只电磁阀的接线插头分别插入“电磁控制阀插座”。用电磁阀两端的橡皮管把上下二处滴液计量管和滴液管的液路接口套接好。

八、仪器的使用方法

本仪器的使用方法分为 PH 测定、mV 测定、自动中位滴定、自动酸度控制和手动电位滴定等五种。现将使用方法分述如下：

(一) 单独使用：

1. 测量 PH 值：

用玻璃电极测定水溶液的 PH 值时，由于存在“电极不对称电位”一般都用比较法来测定，就是先测量已知 PH 值的标准缓冲溶液得一读数，然后再测量未知溶液得到另一读数，则二读数的差就是这二种溶液 PH 值的差，由于一个是已知的，所以未知的一个就不难算出来。为了测试方便，仪器装有校正器用来定位，实际上是不对称电位的抵消器。当测量标准缓冲溶液的时候，利用这一调节器把读数直接调准在已知的 PH 值上面，这样就使得在测量未知溶液时电表指针就可直接指出溶液的 PH 值，省去了计算手续。一般都把前一个步骤简称为“校准”，而后一个步骤简称为“测量”。一台已经校准过的仪器，在一定时间内可以连续测量很多未知溶液，如果电极的稳定性还没有完全建立，经常校准还是必要的。现将操作使用方法详述如下：

(1) 电极安装：先把电极夹子夹住在电极杆上，然后分别把仪器配用的二种电极夹住在电极夹子上，并适当地调整二支电极的高度和距离。甘汞电极的位置应装得低一些，以保护玻璃电极，因甘汞电极的端部比较坚固，假如不慎电极夹子发生垂直下落撞击时，玻璃电极可不致受损伤。最后将二支电极的插头引出线分别正确地全部插入插孔以及紧固在接线柱上。

玻璃电极的主要部分是下端的一个玻璃泡，此球泡为一种较薄的特制玻璃所制成，比较脆弱，切忌与硬物接触，一旦发生破裂，则电极就完全失去其效用。玻璃电极在初次使用时，应先把球泡在蒸馏水