

JJG

中华人民共和国国家计量检定规程

JJG 814—93

自动电位滴定仪

1993 年 3 月 1 日批准

1993 年 7 月 1 日实施

国家技术监督局

新登(京)字 024 号

中 华 人 民 共 和 国
国家计量检定规程
自动电位滴定仪
JJG 814—93
国家技术监督局颁布

—♦—

中国计量出版社出版

北京和平门西街甲1号

中国计量出版社印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行

—♦—

开本 850×1168/32 印张 0.75 字数 18 千字
1993年6月第1版 1993年6月第1次印刷
印数 1—3000

统一书号 155026-668 定价 2.00 元

自动电位滴定仪检定规程

Verification Regulation of

Automatic Potentiometric Titrator

JJG 814—93

本检定规程经国家技术监督局于1993年3月1日批准，并自1993年7月1日起施行。

归口单位： 国家标准物质研究中心

起草单位： 贵州省计量测试技术研究所

本规程技术条文由起草单位负责解释。

本规程主要起草人：

李成霞 （贵州省计量测试技术研究所）

参加起草人：

龙元平 （贵州省计量测试技术研究所）

目 录

一 概述.....	(1)
二 技术要求.....	(2)
三 检定条件.....	(4)
四 检定项目和检定方法.....	(5)
五 检定结果处理和检定周期.....	(10)
附录	
附录 1 衡量法用表	(11)
附录 2 纯水密度表	(13)
附录 3 滴定管的检定分段	(14)
附录 4 滴定溶液的配制	(15)
附录 5 检定记录格式	(17)
附录 6 检定证书和检定结果通知书 (背面) 格式	(20)

自动电位滴定仪检定规程

本规程适用于新生产、使用中和修理后的自动电位滴定仪的检定。

一 概 述

自动电位滴定仪（以下简称仪器）是根据电位法原理设计的用于容量分析的常见的一种分析仪器。

电位法的原理是：选用适当的指示电极和参比电极与被测溶液组成一个工作电池，随着滴定剂的加入，由于发生化学反应，被测离子的浓度不断发生变化，因而指示电极的电位随之变化。在滴定终点附近，被测离子浓度发生突变，引起电极电位的突跃，因此，根据电极

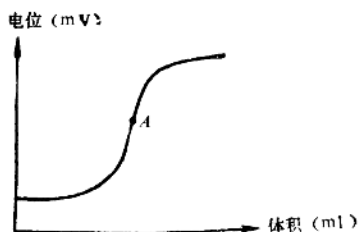


图 1 电位滴定曲线示意图

电位的突跃可确定滴定终点。图 1 所示即为电位滴定曲线，A点是滴定终点。

仪器分电计和滴定系统两大部分。电计采用电子放大控制线路，将指示电极与参比电极间的电位同预先设置的某一终点电位相比较，两信号的差值经放大后控制滴定系统的滴液速度。达到终点预设电位后，滴定自动停止。

目前，国产的仪器中电计多可分为指零式和指针直读式两类，而

滴定系统可分为活塞控制数字式滴定管和电磁阀控制刻度式滴定管两大类。国外仪器多为微机控制滴加量，其结构也可分为电计和滴定系统两大部分。

二 技 术 要 求

1 外观

1.1 仪器应有下列标志：仪器名称、型号、器号、制造厂名和出厂日期。

1.2 仪器应能平稳地置于工作台上，各紧固件应紧固良好，各部件间的电缆线，接插线均应紧密可靠；滴定系统中各连接件应配合紧密，无漏液、渗液的现象，液路中应无气泡存在。

1.3 仪器通电后，指零仪表应指在零点；各开关、按钮和调节器均能正常工作；各指示器应显示清晰无误，表头指针、机械转动部件应无抖动、卡死等不正常现象。

1.4 使用的电极应完好无损，能正常工作。

1.5 仪器的搅拌速度应能快慢连续调节。

1.6 记录仪应符合说明书的要求。

2 电计引用误差

电计在量程范围内任一点上的引用误差应不超过表1的规定。

3 电计电位的重复性

电计电位的重复性应不超过表1的规定。

4 电计的输入电流

电计的输入电流应不超过表1的规定。

5 电计的输入阻抗

电计的输入阻抗应符合表1的规定。

6 仪器控制滴定的灵敏度

使滴定系统开始动作的最小信号应不超过表1的规定。

7 滴定管容量允差

在标准温度20℃时，滴定系统中滴定管的标称总容量和零至任意分量的误差，应不超过表2的规定。一级仪器配套的滴定管应满足A

级的要求。

8 滴定分析的重复性

8.1 电位滴定的重复性

用 $0.0167 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液滴定 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液时, 电位滴定的重复性应不超过表1的规定。

* 8.2 pH 滴定的重复性

用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液滴定 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液时, pH 滴定的重复性应不超过表1的规定。

表 1

仪器级别	允差或电计输入参数	项目					滴 定 重 复 性 (%)
		电计引用误差 (%)	电计电位重复性 (%)	电计输入电流 (A)	电计输入阻抗 (Ω)	仪器控制滴定灵敏度 (mV)	
0.05		± 0.05	0.025	1×10^{-12}	3×10^{11}	± 3	0.2
0.1		± 0.1	0.05	2×10^{-12}	1×10^{11}	± 5	0.2
0.5		± 0.5	0.25	6×10^{-12}	1×10^{11}	± 10	0.3

表 2

滴定管标称总容量(ml)		2	5	10	15	20	25	50	100
容量允差 (ml)	A	± 0.010	± 0.010	± 0.025	± 0.030	± 0.035	± 0.04	± 0.05	± 0.10
	B	± 0.020	± 0.020	± 0.050	± 0.060	± 0.070	± 0.08	± 0.10	± 0.20

* 此项目为选做项目, 见第12条。

表 3

自动电位滴定仪级别	检 定 环 境 条 件	
	湿度 (°C)	相对湿度 (%)
0.05	20±5	25~80
0.1	20±10	
0.5	20±15	

三 检 定 条 件

9 检定条件

9.1 检定时的环境条件见表 3。

9.2 供电电压 $220V \pm 10\%$ ，频率 $50Hz \pm 1\%$ 。

9.3 仪器机壳必须接地，附近无强的机械振动和电磁干扰。

10 检定设备

10.1 高阻直流电位差计、标准电池和检流计等组成的标准检定装置；标准检定装置和检定环境条件等引起的总不确定度应不超过被检仪器引用误差的 $\frac{1}{3}$ 。表 4 供参考。

表 4

被检仪器级别 标准装置	0.05	0.1	0.5
电 位 差 计	0.01 级	0.02 级	0.05 级
标 准 电 池	0.005 级	0.01 级	0.01 级

或用相应准确度的直流电位检定仪。

10.2 电阻， $1000M\Omega (\pm 10\%)$ 。

10.3 水银温度计， $0.1^\circ C$ 分度、量程 $50^\circ C$ 。

10.4 分析天平， $200 g$ 、分度值 $0.1 mg$ 。

10.5 容量瓶、称量瓶、烧杯、移液管等玻璃量器。

11 滴定溶液（见附录4）。

四 检定项目和检定方法

12 数字式滴定管的仪器按本规程1~8.1条款检定，刻度式滴定管的仪器按本规程1~6条以及第8.1款检定，必要时或根据用户的需要可酌增做第7条的检定；设有pH滴定挡的仪器可按用户的要求增加第8.2款的检定。

（一）外观检查

13 外观检查按第1条要求进行。

按仪器说明书的要求使用。预热后进行以下各项的检定。

（二）电计的检定

14 电计引用误差的检定

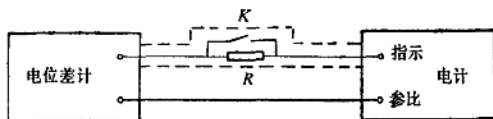


图2 电计检定示意图

R —电阻（1 000M Ω ）

按图2接好线路，接通开关 K ，调节直流电位差计，输出零电位。

14.1 指零式电计

分别以 ± 10 mV、 ± 50 mV、 ± 100 mV、 ± 200 mV……为单位直至测量的上限设定电位值，然后用电位差计向电计输入电位，使电计指零仪表的指针正确指在零位上，分别记下电位差计的电位值。用递增和递减的方法各做一次，取平均值。

14.2 指针直读式电计

用电位差计输入电位，使指示器分别对准被检的数字刻度线，记

下电位差计的电位值，用递增和递减的方法各做一次，取平均值。

14.3 各被检点的示值与电位差计平均值之差为该被检点的绝对误差，取最大绝对误差，按下式计算电计引用误差：

$$\gamma = \frac{\Delta E_m}{E_m} \times 100\% \quad (1)$$

式中： γ ——电计引用误差（%）；

ΔE_m ——最大绝对误差（mV）；

E_m ——电计电位测量范围的上限（mV）。

15 电计电位重复性的检定

按图2接好线路，断开开关K，调整电位差计使其输出为零。

15.1 指零式电计

电位分别设置在 ± 600 mV，用电位差计输入电位，使电计指零仪表的指针正确指在零位上，记下电位差计的电位值，上述操作重复3次。

15.2 指针直读式电计

用电位差计输入电位，使电计指针分别正确指在 ± 600 mV，记下电位差计的电位值，上述操作重复3次。

15.3 按下式计算电计电位重复性：

$$S_e = \frac{\max \left| E_i - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n E_i \right|}{E_m} \times 100\% \quad (2)$$

式中： S_e ——电计电位重复性（%）；

E_i ——电位差计的电位值（mV）；

E_m ——电计电位测量范围的上限（mV）。

16 电计输入阻抗的检定

16.1 指零式电计

按图2接好线路，接通开关K，调整电位差计，输出零电位，电计电位预设在600 mV，用电位差计输入电位，使电计的电表正确指在零位上，记录电位差计的电位值 E_0 ；断开开关K，接入高阻R，重新调整电位差计的输出口位，使电计指针指零，记录电位差计的电位

值 E_1 。如此操作重复3次,分别取 E_0 和 E_1 的平均值。

16.2 指针直读式电计

按图2接好线路,接通开关 K ,电位差计输出零电位时调整好电计的零点,再用电位差计输入电位,使电计的指针指在600mV刻线上,记录电位差计的电位值 E_0 ;断开开关 K ,接入高阻 R ,电位差计输出零电位时调整好电计的零点,再用电位差计输入电位,使电计重新指在600mV刻线上,记录电位差计的电位值 E_1 。如此操作重复3次,分别取 E_0 和 E_1 的平均值。

16.3 按下式计算电计的输入阻抗:

$$R_A = \left| \frac{\bar{E}_0}{\bar{E}_1 - \bar{E}_0} \right| \times R \quad (3)$$

式中: R_A ——电计的输入阻抗 (Ω);

R ——串联电阻 10^9 (Ω);

$\bar{E}_0$ ——不串联电阻 R 时电位差计的平均示值 (mV);

$\bar{E}_1$ ——串入电阻 R 时电位差计的平均示值 (mV)。

用同样的方法,检定 -mV 档时的输入阻抗 R'_A , 取 R_A 和 R'_A 中较小者为电计的输入阻抗。

17 输入回路电流的检定

按图3接好线路,在开关 K 接通时,调节电计使其指在电气零点上,然后断开开关 K ,接入高阻 R ,记录其变化量 ΔE ,重复测量3次,取其平均值,按下式计算电计的输入电流:

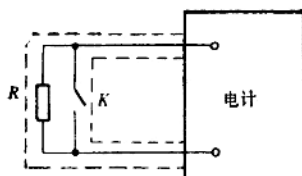


图3 电计输入电流检定示意图

$$I = \frac{|\Delta \bar{E}| \times 10^{-3}}{10^9} = \Delta \bar{E} \times 10^{-12} \quad (4)$$

式中: I ——输入电流 (A);

$\Delta \bar{E}$ ——3次测量的平均值 (mV)。

用同样方法, 检定电计在 -mV 档时的输入电流 I' , 取 I 和 I' 中较大者作为电计的输入电流。

18 仪器控制滴定的灵敏度

18.1 数字式滴定管的仪器

按表 1 控制滴定灵敏度的要求分别在正负 mV 挡设置电位值, 按下启动钮输入信号时滴定系统应能工作。

18.2 刻度式滴定管的仪器

终点预设任一电位值, 仪器在 mV 滴定挡时, 调节有关旋钮使电计指针按表 1 控制滴定灵敏度的要求偏离预设终点, 此时按下“滴定开始”钮, 滴定系统应能工作。

用同样方法, 使电计指针向反方向偏离预设终点, 滴定系统也应能工作。

(三) 滴定系统的检定

19 仪器滴定管容量允差的检定

19.1 液路中的容器、导管、活塞等均应用适当的洗涤剂 (如重铬酸钾洗液、酒精或乙醚等) 洗净, 并用蒸馏水冲洗 3 次。

19.2 取一只与室温接近的容量略大于被检总容量的洁净有盖称量杯, 进行空称量平衡。

19.3 按附录 3 所给的刻度分段将纯水放入称量杯中, 称得纯水质量值 m_0 (g)。

19.4 测量水的温度, 然后在附录 1 衡量法用表中查得质量值 $m(g)$ 。

19.5 按下式计算滴定管在标准温度 20℃ 时的容量允差。

$$\Delta V = \frac{m_0 - m}{\rho_w} \quad (5)$$

式中: ΔV ——滴定管在标准温度 20℃ 时标称容量的允差 (ml);

m_c ——称得纯水质量值 (g);

m ——衡量法用表中查得的质量值 (g), (见附录 1);

ρ_w ——纯水在 $t^\circ\text{C}$ 时的密度值, 近似为 $1\text{ (g/cm}^3\text{)}$ 。

(四) 配套检定

20 仪器电位滴定重复性的检定

20.1 仪器在正常工作条件下检定, 电计终点预设设在 $580\sim 600\text{mV}$ 之间的任一电位值, 滴定装置置于自动滴定挡。

20.2 用移液管吸取 $10\text{ ml } 0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{FeSO}_4\cdot(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液于反应杯中, 并加入体积比为 $1:1$ 的蒸馏水和 $1.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液, 使溶液的总体积不超过反应杯容量的 $\frac{2}{3}$, 选择适当的搅拌速度进行搅拌。

20.3 分别选用铂电极和甘汞电极作为指示电极和参比电极, 用 $0.0167\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液进行氧化-还原滴定。

20.3.1 数字式滴定管的仪器

按仪器说明书选择最佳工作条件, 每次滴定自 0.60 ml 开始。到达预设终点时, 仪器自动停止滴定。记录滴定装置所指示的数值, 即为所消耗的溶液体积。

20.3.2 刻度式滴定管的仪器

按仪器说明书选择各旋钮开关在适当的位置, 滴定之前记录滴定管中溶液的起始读数 V_0 。(每次滴定前均应调节在 0 刻线附近), 到达预设终点, 滴定自动停止, 记录滴定管中液面读数 V_1 , $(V_1 - V_0)$ 即为所消耗的滴定液体积。

20.4 重复 20.3 款操作 3 次, 按下式计算滴定的重复性:

$$S_r = \frac{\max \left| V_i - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n V_i \right|}{V} \times 100\% \quad (6)$$

式中: S_r ——仪器滴定重复性 (%);

V ——滴定液所消耗的体积 (ml);

V_1 ——滴定管的全容量 (ml)。

21 仪器中和滴定重复性的检定

21.1 按仪器说明选择各旋钮、开关在适当的位置，终点控制调节至 $\text{pH} = 7$ 。

21.2 用移液管吸取 $10\text{ ml } 0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液于一定体积的蒸馏水中，溶液的总体积不超过反应杯容量的 $\frac{2}{3}$ ，选择适当的搅拌速度进行搅拌。

21.3 分别选用玻璃电极和甘汞电极作为指示电极和参比电极，用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液进行中和滴定。

21.4 滴定开始之前，调整并记录滴定管中溶液的起始体积 V_0 。（每次滴定前均应调节在 0 刻线附近），到达预设终点，滴定自动停止，记录滴定管中液面读数 V_1 ， $(V_1 - V_0)$ 即为所消耗的滴定液体积。

重复操作 3 次，按式 (6) 计算中和滴定的重复性。

五 检定结果处理和检定周期

22 按本规程检定合格的仪器，发给检定证书。

23 不合格的仪器，出具检定结果通知书，并注明不合格项目。

24 检定周期为 1 年，当条件改变或对测量结果有怀疑时，应随时进行检定。

附录

附录 1

衡量法用表 (不同容量的纯水与砝码平衡质量值和差值) (一)
(空气密度 0.0012 g/cm^3 , 玻璃膨胀系数 $15 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$)

容量 (ml)		质量 (g)	温度 (°C)									
			15.0	16.0	17.0	18.0	19.0	20.0	21.0	22.0	23.0	24.0
1	质量	0.997 97	0.997 83	0.997 68	0.997 51	0.997 34	0.997 15	0.996 95	0.996 75	0.996 53	0.996 30	0.996 07
	差 值	0.002 03	0.002 17	0.002 32	0.002 49	0.002 66	0.002 85	0.003 05	0.003 25	0.003 47	0.003 70	0.003 93
5	质量	4.989 9	4.989 2	4.988 4	4.987 6	4.986 7	4.985 8	4.984 8	4.983 7	4.982 6	4.981 5	4.980 3
	差 值	0.010 1	0.010 8	0.011 6	0.012 4	0.013 3	0.014 2	0.015 2	0.016 3	0.017 4	0.018 5	0.019 7
10	质量	9.979 7	9.978 3	9.976 8	9.975 1	9.973 4	9.971 5	9.969 5	9.967 5	9.965 3	9.963 0	9.960 7
	差 值	0.020 3	0.021 7	0.023 2	0.024 9	0.026 6	0.028 5	0.030 5	0.032 5	0.034 7	0.037 0	0.039 3
15	质量	14.970	14.967	14.965	14.963	14.960	14.957	14.954	14.951	14.948	14.945	14.941
	差 值	0.030	0.033	0.035	0.037	0.040	0.043	0.046	0.049	0.052	0.055	0.059

衡量法附表 (不同容量的纯水与砝码平衡质量值和差值) (二)
(空气密度 0.0012 g/cm^3 , 玻璃膨胀系数 $25 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)

容量 (ml)	温度 ($^\circ\text{C}$)		15.0	16.0	17.0	18.0	19.0	20.0	21.0	22.0	23.0	24.0	25.0
	质量 (g)	差值	0.997 92	0.997 79	0.997 65	0.997 49	0.997 33	0.997 15	0.996 96	0.996 77	0.996 56	0.996 34	0.996 11
1	质量	差值	0.002 08	0.002 21	0.002 35	0.002 51	0.002 67	0.002 85	0.003 04	0.003 23	0.003 44	0.003 66	0.003 89
	质量	差值	4.989 6	4.989 0	4.988 2	4.987 5	4.986 6	4.985 8	4.984 8	4.983 8	4.982 8	4.981 7	4.980 6
5	质量	差值	0.019 4	0.011 0	0.011 8	0.012 5	0.013 4	0.014 2	0.015 2	0.016 2	0.017 2	0.018 3	0.019 4
	质量	差值	9.979 2	9.977 9	9.976 5	9.974 9	9.973 3	9.971 5	9.969 6	9.967 7	9.965 6	9.963 4	9.961 1
10	质量	差值	0.020 8	0.022 1	0.023 5	0.025 1	0.026 7	0.028 5	0.030 4	0.032 3	0.034 4	0.036 6	0.038 9
	质量	差值	14.967	14.967	14.965	14.962	14.960	14.957	14.954	14.951	14.948	14.945	14.942
15	质量	差值	0.031	0.033	0.035	0.038	0.040	0.043	0.046	0.049	0.052	0.055	0.058

注: ①本表已将玻璃量器的容量换算到标准温度 20°C 时的值。

②表中差值系指质量值与容量值之间的换算差值。

③本表用下列公式计算出平衡纯水所需砝码的质量值 $m(\text{g})$, 即

$$m = V_0 \rho_w (1 + \gamma(t - 20)) - \frac{\rho_R - \rho_A}{\rho_B - \rho_A} \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_w} \right)$$

式中: V_0 —— 标称总容量 (ml);

ρ_w —— 温度 $t^\circ\text{C}$ 时纯水密度值 (g), 见附录 2;

ρ_A —— 空气密度 (采用 0.0012 g/cm^3);

ρ_B —— 砝码密度 (统一名义密度值 8.0 g/cm^3);

γ —— 玻璃膨胀系数 ($^\circ\text{C}^{-1}$);

t —— 检定纯水温度 ($^\circ\text{C}$);

④空气密度超过 $0.0011 \sim 0.0013 \text{ g/cm}^3$ 范围时, 不宜采用此表。