

## 不同滴定装置的误差分析

化学技术部——阮建明

**摘要：**介绍了一种蠕动泵式滴定仪的原理和结构，并分别详细阐述了传统滴定管和蠕动泵式滴定仪的误差来源，通过两者的误差分析比较，总结出滴定管的滴定误差是一个综合误差，除了滴定管自身的偏差，还要考虑人为读数误差和估读等因素造成的误差，是一个误差总和。蠕动泵式滴定仪采用的体积定量原理与滴定管不同，它直接显示滴定体积，不存在读数误差和估读的问题。在结果准确性上，蠕动泵式滴定仪可以替代滴定管用作常规的滴定分析，在操作便捷性上较滴定管有更大优势。

**关键词：**滴定管；蠕动泵式滴定仪；准确度

### 1 前言

滴定分析是一种经典的分析方法，早在 1855 年，法国分析化学家 F·莫尔就在《化学分析滴定法教程》中对滴定装置及滴定分析进行了详细叙述，传统的滴定管设计简单，能满足一般滴定分析工作的要求，在水质，食品，医药等几乎所有涉及到分析检测的行业中的都被广泛应用，一般来讲，每个样品的滴定体积都是在 20mL 以下，更多的是 10mL 以内，日常工作中最常用到的就是 25mL 和 50mL 两种规格的滴定管，为了减少灌注滴定液的次数，又以 50mL 滴定管更为常用。

传统滴定管的质量直接影响测值的准确性，使用传统滴定管价格

较为便宜，但在使用的过程中，常常出现活塞易渗漏、酸碱溶液不能通用、装滴定液困难且频繁及近终点时滴速不易控制等等问题，从而导致了滴定分析项目的繁琐复杂，使用体验不佳。为此，清时捷科技有限公司凭借多年的仪器开发经验，潜心研制的 D 系列蠕动泵式滴定分析仪突破了传统滴定管的使用瓶颈，完美解决了上述种种问题。

## 2 D 系列蠕动泵式滴定分析仪的构造

D 系列蠕动泵式滴定分析仪的工作原理是通过高精度微型蠕动泵转动挤压泵管，产生一个方向的作用力，自动连续移取滴定液，通过精密天平对蠕动泵进行校准，可实现精确定量滴定。使用上 D 系列蠕动泵式滴定分析仪有“开始/暂停”，“快滴”、“慢滴”两种不同滴速切换等功能，可以轻松地完成润洗，滴定，清洗操作，屏幕直接显示滴定体积，大大降低了对操作人员的技能要求，D 系列蠕动泵式滴定仪的构造图如图 1 所示。



图 1 D 系列蠕动泵式滴定仪

### 3 误差分析

#### 3.1 传统滴定管的误差来源

##### 3.1.1 滴定管自身的偏差

根据 JJG 196-2006 《常用玻璃量器检定规程》 50mLA 级滴定管的要求需要满足表 1 要求：

表 1. 50mLA 级滴定管计量要求

标称容量/mL	50
分度值/mL	0.1
容量允差/mL (A 级)	$\pm 0.05$

根据 JJG 196-2006 规定 50mLA 级滴定管检定 10mL, 20mL, 30mL, 40mL, 50mL 这 5 个体积点, 偏差都要满足表 1 要求, 即满足最大偏差  $\pm 0.05\text{mL}$ , 换句话说滴定管的偏差是一个绝对偏差。0-10mL, 10-20mL, 20-30mL, 30-40mL, 40-50mL 中间体积点刻度线是通过直接平均分配得到的, 平均每格 0.1mL, 而实际上滴定管受玻璃管成型加工工艺限制, 无法保证管长范围内管径均匀一致, 直接通过平均分配其他体积点的做法即认为管径一致, 这也是不科学的, 因为不可能全量程每个刻度都去检测, 所以除检定点以外的其他点的体积偏差有可能会更大, 即滴定管的绝对偏差可能大于 0.05mL。

##### 3.1.2 操作人员读数误差

无论是 25mL 还是 50mL 的滴定管，其读数分度均为 0.1mL，在读数时，视线要与凹液面最低处相切（如图 2 所示），且估读到小数点后第二位，由于两条刻度线之间间距为 0.1mL，间距非常小，估读难度较大，误差权且按 0.02mL 计。

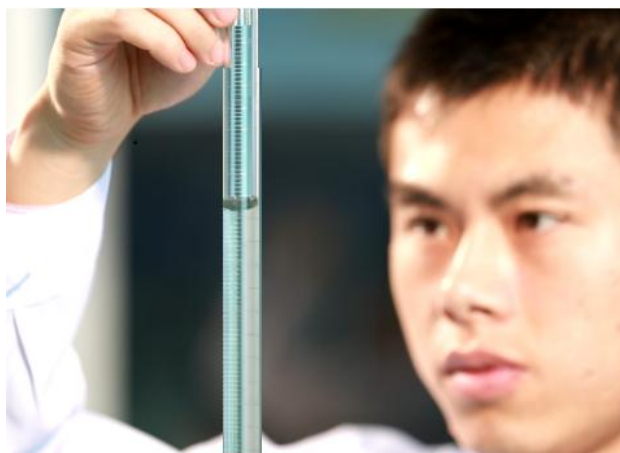


图 2 传统滴定管读数

结论：滴定管的滴定误差是一个综合的误差，除了滴定管自身的偏差  $V_a$ ，还要考虑人为读数误差和估读等因素造成的误差  $V_b$ ，是一个误差总和，即滴定管自身误差+读数误差，记为  $V_1$ ，则  $V_1 = V_a + V_b$ 。以上两部分误差累加最大误差约为 0.07mL。实际上滴定管的生产厂家很多，各家生产的滴定管质量好坏差异很大，大部分实验室日常使用的滴定管很多是没有送去计量院检定的，还有操作人员的专业水平也参差不齐，最终反应出来的偏差可能比 0.07mL 更大。

### 3.2 蠕动泵式 D 系列滴定仪的误差来源

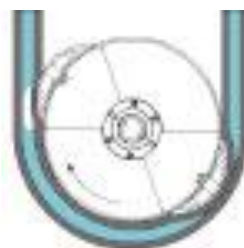


图 3 蠕动泵示意图

蠕动泵是靠转轮挤压软管实现恒流输出的，即每转一圈一定会产生一个固定流量的输出。蠕动泵的结构见图 3 所示。蠕动泵转轮在回转的过程中，会因管子的松张而产生脉冲。脉冲是移液偏差的主要来源，对于 D 系列滴定仪脉冲带来的最大偏差为  $\pm 0.02\text{mL}$ ，当对仪器进行校准时，脉冲可能引起的最大偏差为  $\pm 0.2\%$ 。

结论：从蠕动泵原理可知，蠕动泵滴液的偏差理论上为线性偏差，即转一圈的相对偏差与转  $n$  圈的相对偏差相同，因此，滴定仪的偏差为移液最大相对偏差的  $0.2\%$  加上脉冲可能带来的最大偏差  $0.02\text{mL}$ 。

### 3.3 蠕动泵式滴定仪与传统滴定管的相对偏差比较

D 系列蠕动泵式滴定仪屏幕直接显示滴定体积，该体积即为最终滴定体积，将其体积偏差记为  $V_2$ 。比较滴定管滴定误差与滴定仪滴定误差时，应比较  $V_1$  与  $V_2$ ，而不是  $V_a$  与  $V_2$ ，这点容易被忽略从而造成不科学的评价。D 系列蠕动泵式滴定仪与  $50\text{mLA}$  级滴定管在不同滴定体积下的相对偏差如表 1 所示。

表 2 D 系列蠕动泵式滴定仪与  $50\text{mLA}$  级滴定管的相对偏差

滴定体积/mL	0.2	0.5	1	5	10	30	50
50mLA 级滴定管 相对偏差/mL	35%	14%	7%	1.4%	0.7%	0.23%	0.14%
D 系列滴定仪	10.2%	4.2%	2.2%	0.6%	0.4%	0.27%	0.24%

相对偏差							
------	--	--	--	--	--	--	--

注：传统滴定管和 D 系列蠕动泵式滴定仪相对偏差的计算公式分别为：

50mLA 级滴定管的相对偏差=误差总和 0.07mL/滴定体积

D 系列滴定仪相对偏差=（移液最大相对偏差 0.2%+脉冲可能带来的最大偏差 0.02mL）/滴定体积。

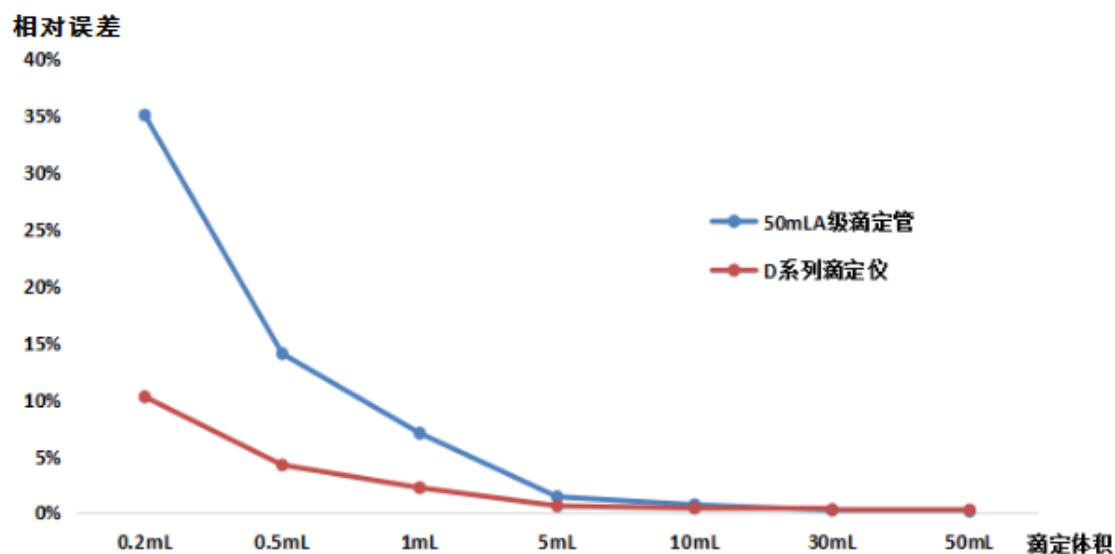


图 4 D 系列蠕动泵式滴定仪与 50mLA 级滴定管相对偏差比较

由表 2 和图 4 均可以看出，随着滴定体积的增大，无论是 50mLA 级滴定管还是 D 系列蠕动泵式滴定仪，其相对偏差都呈现先减小后逐渐平缓的趋势。当滴定体积在 15mL 以下时，D 系列蠕动泵式滴定仪的相对误差比 50mLA 级滴定管小。而当滴定体积大于 15mL 时，两者差距不大。因此，在滴定实验最常用的体积范围内（即 15mL 以下），D 系列蠕动泵式滴定仪的准确性优于 50mLA 级滴定管，完全可以替代滴定管作为滴定工具。

## 4 结论

滴定管的滴定误差是一个综合的误差，不能只以滴定管自身的偏差来衡量滴定的准确性，还要考虑人为读数误差和估读等因素造成的

误差。D 系列蠕动泵式滴定仪的滴定体积直接显示在屏幕上，不存在人为读数的问题，即规避了人为误差。通过二者相对偏差的比较，发现 D 系列蠕动泵式滴定仪在准确性上可以替代滴定管作为常规的滴定分析的用途，在操作便捷性上比滴定管有较大优势。另外，D 系列蠕动泵式滴定仪最大的优势是避免了人为操作传统滴定管时的诸多麻烦，它具备自动清洗、润洗、快慢滴自由切换以及自动显示滴定体积的强大功能，并且操作人员可以根据需要，利用纯水和天平对该仪器进行校准和检验，可用于酸碱滴定、络合滴定、电位滴定等所有滴定项目。毋庸置疑，D 系列蠕动泵式滴定仪是滴定实验当之无愧的好帮手！