

DS-1 新型永停滴定仪的研制

高国强 胡育筑 吉 宁 李 雅¹

(分析化学教研室)

摘要 新型永停滴定仪采用先进的集成电路, 将稳压电源、偏置电压和终点检测等功能单元集于一体。仪器设立 7 档常用的偏置电压; 测量灵敏度高达 10^{-9} A; 具有对终点报警的功能, 在临近终点时发出光声二重报警。仪器具有稳定、简便、终点敏锐清晰的优点, 为旧式永停滴定仪的更新换代产品。

关键词 永停滴定; 分析仪器

水停滴定法是容量分析中用以确定终点或选择核对指示剂变色域的方法, 是重氮化滴定及卡氏(Karl Fisher)水分测定确定终点的法定方法, 仅《中华人民共和国药典》(1990 版)上就有 30 多种药物及其不同剂型用本法测定。但目前应用的旧式仪器多采用几个分离组件, 操作不方便, 指示光斑漂移抖动, 使判断终点困难, 可靠性较差。本仪器根据水停滴定法的基本原理, 改变旧式仪器采用几个分离组件的结构, 采用先进的集成电路和最新的设计, 使水停滴定法灵敏度高的优点, 通过本仪器稳定可靠、操作简便灵活、终点敏锐清晰的特点而体现出来。本仪器设立 7 档常用的偏置电压可供选择; 电源电路采用具有齐全保护功能的集成稳压电路, 稳定性好; 微电流放大器采用优良性能的运算放大器, 测量灵敏度高(10^{-9} A); 设立四档衰减供选择合适的灵敏度; 电压比较电路具有对终点报警的功能, 在近终点时发出光声二重报警以提示操作者注意避免滴定过头。

1 原理

水停滴定法是把两支相同的铂电极(可用一支铂电导电极代替)插入待测溶液, 当在

两电极间外加一小的偏置电压(10~150 mV)时, 若电极在溶液中极化, 则在未到终点前, 仅有很小或无电流通过; 但当到达终点时, 滴定略有过剩, 使电极去极化, 溶液中即有恒定电流通过, 电流计的指针突然偏转, 不再回复; 反之, 若电极由去极化变为极化, 则电流计从有偏转回到零点, 也不再变动。由于通常重氮化滴定终点时产生的电流很小(10^{-9} A), 检测如此微小的电流即使借助灵敏检流计也很不方便, 因为 nA 级的检流计机械稳定性很差, 操作时稍许的外界干扰即引起光斑偏转及不停的摆动, 而且量程很窄, 所以给捕捉终点信息带来极大困难。针对这一缺陷, 本仪器采用微电流放大器对电解电流进行放大, 然后用 μ A 级的电流计检测, 故而其机械稳定性大大提高, 加之在电路中应用低通滤波等增加信噪比的措施, 使仪器在测量过程中保持状态稳定, 彻底消除了漂移, 抖动现象。由于在滴定近终点时, 溶液中电流会迅速大幅度增加, 即类似突跃, 故而操作者容易滴定过头。为了提醒操作者注意这种变化, 仪器设立了终点报警电路, 每当电流增至一定的阈值时, 终点报警装置即发出光声二重报警, 以避免滴定过头。

2 仪器构造

仪器电原理图见图 1。仪器主要由稳压

电路、偏置电压、微电流放大和调零电路、检测和终点报警部分组成。各部分的作用如下:

稳压电路 采用三端集成稳压器 7812、

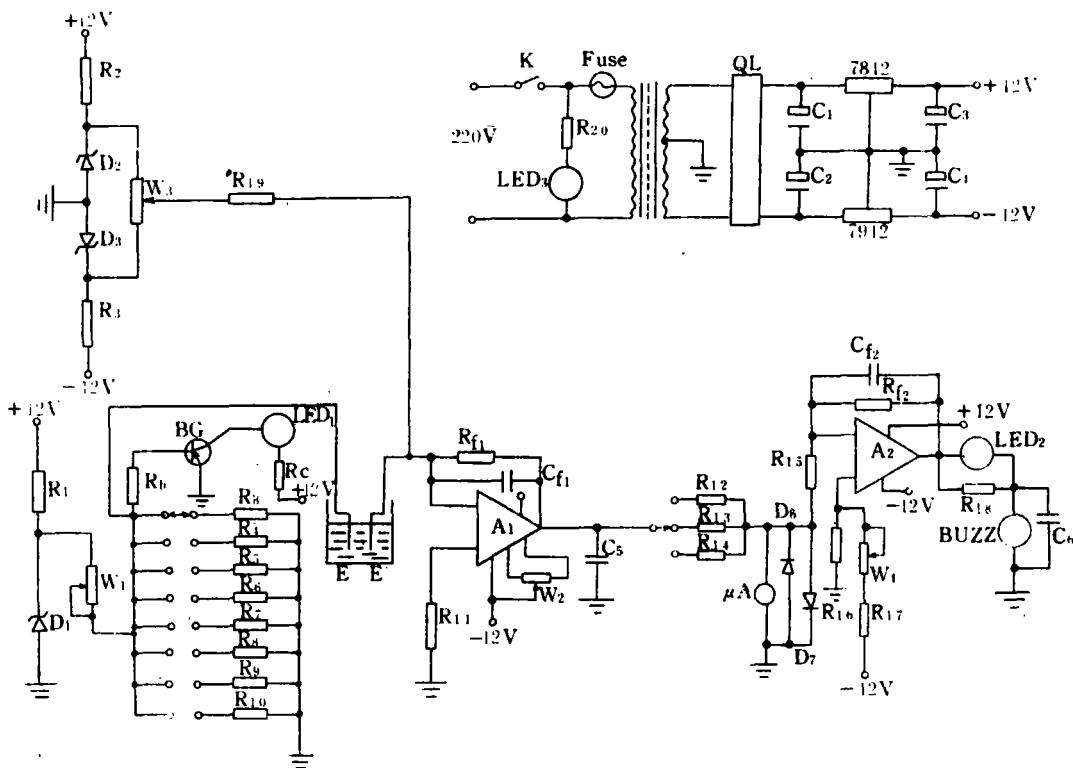


Fig. 1. Principle diagram of the circuit

7912 作为稳压器件, 提供放大器稳定的±12 V 电源, 并以 D_1 、 D_2 、 D_3 稳压管再次稳压后供偏置电压、调零电路及电压比较器基准电压用。

偏置电压 偏置电压是加到两支铂片电极(E 、 E')上的小电压, 要求稳定准确。本仪器设立 10、15、30、45、60、90、120 mV 7 档常用的偏置电压, 由频道开关任意选择。LED1 指示偏置电压已加到工作电极上。

微电流放大和调零电路 采用高输入阻抗的运算放大器作为放大环节, 将电极上电解产生的微弱电流放大约 1000 倍。由于 R_{f1} 的负反馈作用, 使 A_1 接电极 E' 的输入端的电压接近地(虚地), 故 E 、 E' 间的电压与 E 对地的电压接近一致。二极管 D_4 、 D_5 保护运算

放大器的输入端; 电容 C_{f1} 与 A_1 构成低通滤波器; C_5 增加放大器的稳定性, 防止振荡。通过电位器 W_3 , 可对溶液中微量杂质而产生的残余电流进行补偿, 即在滴定前进行调零, 使电流计指针指零。

检测及终点报警部分 经 A_1 放大后的电流通过微电流计检测。为适合不同灵敏度的要求, 有四档衰减可供选择, 衰减倍数 K 分别为 1、2、4、8($K=1$ 时最灵敏), 故若微电流计读数为 I , 则电极间实际电流为 $I_0=KI/1000$ (1000 为放大倍数)。在接近终点时, 铂电极间有较大的电流增加, 为了提醒操作者注意这种变化, 电路中设立了以运放 A_2 组成的电压比较器, 与基准电压比较, 每当电流计指针偏转至一定角度时 A_2 即有正的输出, 驱

动发光管 LED2 闪烁,蜂鸣器发出“嘟”声,以提示接近终点。调节仪器内部的微调电阻 W_4 ,可改变发出报警时电流计指针的偏转角度。一般调节至指针偏转一半时发出警报,通常此时即达终点。

3 仪器技术性能

环境温度:0~45℃

供电电源:220 V±10%,50 Hz±2 Hz

外形尺寸:l·b·h,mm; 340×280×98

净重:3 kg

电流测量范围:0~800 nA

偏置电压分档:10、15、30、45、60、90、120 mV

电流计衰减(K):1、2、4、8

仪器的稳定性:连续工作 8 h 稳定性为:稳压电源波动:(±)12 V±0.01 V;偏置电压波动(90mV 处),90.0±0.1 mV;电流计波动(50 nA 处),50.0±0.0 nA

连续工作时间:>8 h

使用电极:设立两个接插口,可配一对铂片电极或一支铂电导电极。

4 讨论

4.1 通过对已生产的一批本仪器的使用和

考察,表明仪器稳定性良好,指示终点灵敏可靠,且操作使用方便。

4.2 新的电导电极使用前须用 HNO_3 浸泡活化,但从 HNO_3 中取出后须在蒸馏水中浸泡约 1 h 后使用。以后一般在使用完后用蒸馏水浸泡即可。由于放大器输入阻抗很高,电极的钝化现象不易发生。

4.3 在电极刚插入溶液时,指针会有较大偏转并伴随蜂鸣器叫声,但能逐渐回至近零点。这是正常现象,是由于仪器灵敏度很高,电极在刚插入溶液时瞬时充电电流造成的,充电完毕指针会回至零点。指针稍许偏离零点是由于溶液中残余电流的影响,可用调零补偿。

4.4 在滴定过程中,随着滴定剂的加入,指针状态稳定,但略有向正偏移趋向。这是由于随着溶液的滴入,残余电流会略有增加。不必重新用调零钮补偿。

4.5 在临近终点前数滴溶液时,可能由于电极表面双电层平衡的影响,指针的稳定性会被打破,此时每加入一滴溶液,指针会左右晃动一次。这一现象是有益的,提醒操作者放慢滴定速度。一旦到达终点,指针将大幅度正向偏转,并发出光声二重报警。

A New Type Dead-Stop Titration Instrument

Gao Guoqiang, Hu Yuzhu, Ji Ning, Li Ya

Department of Analytical Chemistry

A new type dead-stop titration instrument was designed and produced. Using integrated circuit and built in one unit, the instrument has the advantages of high sensitivity ($10^{-9} A$), terminal precaution, stable and easy operation.

Key words Dead-stop titration; Analytical instrument