



药品



## 第三章

# 滴定分析基础知识



# 实验三

## 滴定分析仪器的校准



## 一、实验目的

---

- 正确使用滴定管、容量瓶、移液管和分析天平。
- 了解滴定分析仪器校准的意义。
- 掌握容量瓶、移液管和滴定管的绝对校准的方法、操作技术和计算。
- 掌握移液管与容量瓶的相对校准的方法和操作技术。



## 二、实验用品

---

- **仪器：**分析天平（200/0.0001g）或电子天平（200/0.0001g）、温度计（最小分度值为0.1℃）、具塞锥形瓶（50、100ml）、酸式滴定管（25ml）或聚四氟乙烯旋塞滴定管（50ml）、腹式吸管（25ml）、容量瓶（50、100ml）、洗耳球、烧杯、洗瓶、滴管、玻璃棒。
- **试剂：**95%乙醇（供干燥仪器用）、纯化水。



## 三、实验原理

---

- 滴定分析仪器中移液管、滴定管、容量瓶等是分析工作中常用的定量仪器，它的准确度是实验测定结果准确程度的前提。
- 由于不同仪器所产生的误差不同，有时还有不合格产品流入市场，都可能给实验结果带来误差。

因此，在进行分析工作之前，尤其是进行高精度要求的实验，须使用经过校准的仪器，以保证其精度达到实验结果准确的要求。



## (一) 滴定分析仪器校准的基本概念和容量允差

- 1.标准温度** 由于玻璃具有热胀冷缩的特性，因此在不同的温度下，量器的体积并不相同。为了消除温度的影响，必须指定一个温度，称为标准温度。国际上规定玻璃量器的标准温度为293K(20°C)，我国也采用这一标准。
- 2.标称容量** 量器上标出的标线和数字(通过标准量器给出)称为量器在标准温度时的标称容量。
- 3.玻璃容器的分级** 玻璃容器按其标称容量准确度的高低分为A级和B级两种，A级的准确度较高。量器上均有相应的等级标志，如无A或B级字样符号，则表示此类量器不分级别，如量筒等。
- 4.量器的容量允差** 由于制造工艺的限制，量器的实际容量与标称容量之间必然存在或多或少的差值。但是为保证量器的准确度，这种差值必须控制在一定范围内。允许存在的最大差值叫容量允差(293K)。



容量允差主要是根据量器的结构、用途和生产的工艺水平确定的。对于有分度的量器，容量允差应包括从零分度至任意分度的最大误差和任意两分度之间的最大误差均不得超过允差。但由于目前工艺上的限制，对任意两分度之间的允差尚未特别强调。

容量允差是量器的重要技术指标，了解这一指标对正确选用量器十分重要。常用的3种量器293K时的容量允差分别列在实验表3-1、实验表3-2和实验表3-3中。



实验表3-1 常用移液管的允差

体积 (ml)	2	5	10	20	25	50	100
允许误差 (ml) A级	$\pm 0.006$	$\pm 0.01$	$\pm 0.02$	$\pm 0.03$	$\pm 0.04$	$\pm 0.05$	$\pm 0.08$

实验表3-2 常用容量瓶的允差

体积 (ml)	10	25	50	100	250	500
允许误差(ml)A级	$\pm 0.02$	$\pm 0.03$	$\pm 0.05$	$\pm 0.10$	$\pm 0.10$	$\pm 0.15$

实验表3-3 常用滴定管的允差

体积 (ml)	5	10	25	50	100
允许误差 (ml) A级	$\pm 0.010$	$\pm 0.025$	$\pm 0.04$	$\pm 0.05$	$\pm 0.10$





### (二) 滴定分析仪器校准的原理

- 测量体积的基本单位是ml或L，1ml是指真空中1g纯水在4°C时所占的容积。理论上看来，真空中25g纯水在4°C时置25ml容量瓶中，应恰好至标线。我们可以据此对容量仪器进行校准。
- 国产滴定分析仪器一般都是以20°C作为标准温度进行标定，水的体积在4°C以上随温度上升而膨胀，玻璃容器的体积也会随温度的变化而变化，且日常分析工作也不可能在真空中进行，而是在空气中进行，空气的浮力会导致所称物品的质量会发生改变。因此，这些因素都必须加以校正。
- 影响滴定分析仪器校准的主要因素归纳为3点：
  - ①温度改变，水的密度随之改变。
  - ②温度改变，玻璃的膨胀系数改变。
  - ③空气浮力对所称量物品质量的影响。



- 为了便于计算，将此3项校准值合并得一总校准值（实验表3-4）。实验表3-4中的数字表示在不同温度下，用水充满20°C时容积为1ml的玻璃容器，在空气中用黄铜砝码称取的水的质量。



实验表3-4 温度变化时纯水在真空中的密度以及纯水在空气中的密度

温度 $^{\circ}\text{C}$	1ml水在真空中质量 ( $\bar{g}$ )	1ml水在空气中质量(g)
15	0.99913	0.99793
16	0.99897	0.99780
17	0.99880	0.99766
18	0.99862	0.99751
19	0.99843	0.99735
20	0.99823	0.99718
21	0.99802	0.99700
22	0.99780	0.99680
23	0.99757	0.99660
24	0.99732	0.99630
25	0.99707	0.99617
26	0.99681	0.99593
27	0.99654	0.99569
28	0.99626	0.99544
29	0.99597	0.99518
30	0.99567	0.99491



- 一定条件下，在分析天平上称量被校量器中量出或量入纯水的质量，再根据该温度下纯水的密度计算出被校量器的实际容量。利用实验表3-4中的校正值可将不同温度下水的质量换算成20°C时水的体积（ml），计算式如下：

$$V_s = \frac{W_t}{d_t} \quad \text{实验式 (3-1)}$$

式中， $V_s$ 是指空气中20°C时该容器中水的真实体积（ml）； $W_t$ 是在空气中 $t^\circ\text{C}$ 时水的质量（g）； $d_t$ 是在 $t^\circ\text{C}$ 时空气中用黄铜砝码称量1ml水的质量（g/ml）。



实验例3-1 一支标示刻度为20ml的移液管，在15°C时按正确的校准方法操作，称得水的质量为20.0063g，试问该移液管是否合格。

解：查实验表3-4可知，1ml水15°C时在空气中重为0.99793g。

根据实验式 (3-1)：

$$V_s = \frac{W_t}{d_t} = \frac{20.0063}{0.99793} = 20.05 \text{ ml}$$

答：该数据说明标示为20ml的移液管，实际容积为20.05ml，查实验表3-1，20ml移液管的允差为±0.05ml，该移液管合格。



### (三) 滴定分析仪器校准的方法

#### 1. 相对校准

- 用一个玻璃量器校准另一个玻璃量器称为相对校准。
- 实际工作中，常利用两件量器配套使用，如用容量瓶配制溶液后，用移液管移取其中一部分进行测定。此时，重要的不是要知道这两者的准确容量，而是两者的容量是否为准确的整倍数关系，例如用25ml移液管从100ml容量瓶中取出一份溶液是否确实是该容量的 $1/4$ ，这就需要进行这两件量器的相对校准。
- 此法操作简单，在实际工作中使用也较多，但只有在这两件量器配套使用时才有意义。



### (三) 滴定分析仪器校准的方法

#### 2. 绝对校准

- 绝对校准采用称量法。
- 从滴定分析仪器校准的原理可知，一定条件下，水的质量、密度和体积三者之间存在确定的关系。比如容量瓶的校准：可先精密称定被校容量瓶的质量（恒重情况下），加入一定量体积的纯水后，再称被校容量瓶加纯水的质量，计算出量入被校容量瓶的纯水质量，最后根据不同温度下纯水在空气中的密度计算出被校容量瓶的实际体积。



实验例3-2 查表3-4可知，1ml水25°C时在空气中重为0.996 17g，现有标示为50ml的容量瓶，在25°C时按正确的校准方法操作，称得瓶中纯水的质量为50.000g，试问该容量瓶是否合格。

解：根据实验式 (3-1)：

$$V_s = \frac{W_t}{d_t} = \frac{50.000}{0.99617} = 50.19 \text{ ml}$$

答：该数据说明标示为50ml的容量瓶，加纯水至刻度时，实际容积并不是50.00ml，而是50.19ml。再查实验表3-2，50ml容量瓶的允差为±0.05ml，则该容量瓶不合格。





### (三) 滴定分析仪器校准的方法

3. 滴定分析仪器校准操作时的条件 校准工作是一项技术性较强的工作，如果操作不正确或操作条件不符合，校准就没有意义，所以对实验室及所用仪器必须有一定的要求。

①天平的称量误差应小于量器允差的1/10。

②温度计的分度值应为0.1℃。

③室内的温度变化不超过1℃，室温最好控制在 $20^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 。



## 四、实验内容

---

### (一) 移液管 (25ml腹式吸管) 的绝对校准

- 取一个50ml的洗净干燥的具塞锥形瓶，在分析天平上称定质量。
- 取铬酸洗液洗净的25ml移液管1支，吸取纯水（纯水应盛在干净烧杯中，在实验环境放置1小时以上）至标线，然后将移液管移至锥形瓶内，使液口接触磨口以下的内壁（勿接触磨口），使水沿壁流下，待流完之后，再停靠15秒。



#### (一) 移液管 (25ml腹式吸管) 的绝对校准

- 放完水后随即盖上瓶塞，在分析天平上称定质量。两次称得质量之差即为移液管放出纯水的质量 $W_t$ 。
- 将温度计插入水中5 ~ 10分钟，测量水温，读数时不可将温度计下端提出水面。
- 重复操作1次，2次放出纯水的质量之差应小于0.01g。
- 由表3-4中查出该温度下纯水的密度，并根据公式计算移液管的实际容量。



## (二) 容量瓶的绝对校准

- 用铬酸洗液洗净1个50ml的容量瓶，干燥，在分析天平上称定质量。
- 往容量瓶注水至标线以上几毫米，等待2分钟。用滴管吸出多余的水，使弯液面最低点与标线相切（此时调定液面的做法与使用时有所不同），再放到分析天平上称定质量。然后插入温度计测量水温。2次所称得的质量之差即为该容量瓶中纯水的质量 $W_t$ ，重复操作1次。由表3-4中查出该温度下纯水的密度，并根据公式计算容量瓶的实际容量。



### (三) 滴定管的绝对校准

- 取1个洗净晾干并加热干燥的100ml具塞锥形瓶，在分析天平上称量其恒重时质量为 $W_1$  g。
- 用铬酸洗液洗净1支25ml的酸式滴定管（或50ml聚四氟乙烯旋塞滴定管），用洁布擦干外壁，倒挂于滴定台上5分钟以上，然后在滴定管中注入纯水至液面距最高标线以上约5mm处，垂直挂在滴定台上，等待30秒后调节液面至0.00ml。



### (三) 滴定管的绝对校准

- 打开滴定管活塞向已称质量的锥形瓶中放水5ml（3~4滴/秒），注意不能将水沾在瓶口上。当液面降至5.00ml刻度线以上约0.5ml时，等待15秒，然后在10秒内将液面调节至5.00刻度线，随即使锥形瓶内壁接触管尖，以除去挂在管尖下的液滴，立即盖上瓶塞进行称量，具塞锥形瓶加水的质量为 $W_2$ ，减去具塞锥形瓶的质量 $W_1$ ，即得0.00~5.00ml段的纯水质量。



### (三) 滴定管的绝对校准

- 重新向滴定管加纯水至0.00ml，按上法处理，从滴定管0.00ml放水10.00ml至具塞锥形瓶中，操作方法与上面方法相同。加水后，立即盖上瓶塞进行称量，称得的质量为 $W_3$  g， $W_3 - W_2$ 即为0.00 ~ 10.00ml段的纯水质量。
- 每次从滴定管0.00ml标线开始，一段一段，直至校准到25ml刻度线。然后插入温度计测量水温，每支滴定管重复校准1次，2次测定所得同一刻度的体积相差不应大于0.01ml，最后根据公式计算滴定管各个体积段的校准值（2次平均）。



### 滴定管校准记录格式 (示例)

滴定管校准分段 (ml)	瓶+水 (g)	瓶重 (g)	水重 (g)	实际体积 (ml)	校正值 (ml)
0.00 ~ 5.00	36.654	31.666	4.988	5.00	0.00
0.00 ~ 10.00	41.748	31.725	10.023	10.05	+0.05
0.00 ~ 15.00	46.722	31.786	14.936	14.97	- 0.03
0.00 ~ 20.00	51.805	31.805	20.000	20.04	+0.04
0.00 ~ 25.00	56.726	31.798	24.928	24.98	- 0.02





计算举例：

假设实验时纯水温度为16°C，由滴定管放出0.00 ~ 15.00ml纯水的质量为14.936g，查实验表3-4得16°C时水的密度为0.997 80g/ml，滴定管的真实体积（20°C时）应为：

$$V_s = \frac{W_t}{d_t} = \frac{14.936}{0.99780} = 14.97 \text{ ml}$$

校正值=14.97 - 15.00= - 0.03ml

即该滴定管0.00 ~ 15.00ml段的真实体积为14.97ml，其校正值为 - 0.03ml。



#### (四) 移液管与容量瓶的相对校准

- 将一个100ml的容量瓶洗净、晾干（可用几毫升乙醇润洗内壁后倒挂在漏斗板上），用25ml移液管准确吸取纯水4次至容量瓶中，观察弯液面最低点与标线是否相切，若不相切，记下弯月面下缘的位置，可用纸条或透明胶带另做一标记。重复做1次，如果连续2次实验结果相符，则应在容量瓶颈部重新做1标记。以后使用该容量瓶与移液管即可按所标记的配套使用。



## 五、实验注意事项

---

1. 实验结果的好坏取决于量取或放出纯水的体积是否准确。
2. 需被校准的移液管、容量瓶和滴定管均须用铬酸洗液洗净至内壁不挂水珠
3. 实验所用仪器应准备好后提前放至天平室，使其温度与室温尽量接近，实验用纯水也应用洁净烧杯盛好放在天平室至少放置1小时以上，插入温度计测定水温，使水温和室温相差不超过 $0.1^{\circ}\text{C}$ 。
4. 校准过程中应随时检查所用的仪器和物品是否干燥，并保持手、锥形瓶外壁、天平盘的干燥。
5. 一般25ml滴定管每隔5ml测1个校准值；50ml滴定管每隔10ml测1个校准值，在25 ~ 40ml每隔5ml测1个校准值；3ml微量滴定管每隔0.5ml测1个校准值。



## 六、实验数据记录与处理

25ml移液管校准记录

年 月 日

项目	编号	第1次	第2次
	具塞锥形瓶 + 纯水质量(g)		
具塞锥形瓶质量(g)			
纯水质量 $W_t$ (g)			
计算过程 (公式 $V_s = \frac{W_t}{d_t}$ )			
计算结果	实际体积 (ml)		
	校准值 (ml)		
	平均校准值 (ml)		



## 六、实验数据记录与处理

100ml容量瓶校准记录

年 月 日

项目	编号	第1次	第2次
	容量瓶 + 纯水质量(g)		
容量瓶质量(g)			
纯水质量 $W_t$ (g)			
计算过程 (公式 $V_s = \frac{W_t}{d_t}$ )			
计算结果	实际体积 (ml)		
	校准值 (ml)		
	平均校准值 (ml)		



滴定管校准记录

年

月

日

---

滴定管校准分段	瓶+水 (g)	瓶质量 (g)	水质量 (g)	实际体积 (ml)	校准值 (ml)
---------	---------	---------	---------	-----------	----------

0.00 ~ 5.00ml

0.00 ~ 10.00ml

0.00 ~ 15.00ml

0.00 ~ 20.00ml

0.00 ~ 25.00ml

---



## 七、实验思考

---

1. 滴定分析仪器校准什么情况下用相对校准?
2. 分段校准滴定管时, 为何每次都要从0.00ml开始?
3. 分段校准滴定管时, 滴定管每次放出的纯水体积是否一定要为整数?
4. 校准滴定管时, 如何处理具塞锥形瓶内、外壁的水?



药品

## 第三章 滴定分析基础知识

# THANKS

谢谢观看