

永停滴定仪校准规范 试验报告

规范起草组

2026 年 08 月

1 概述

为了考察和验证永停滴定仪校准规范确定的各项技术指标科学、合理、适用，所采取的试验方法具有较强的可操作性，起草单位选取了目前市场上 4 家永停滴定仪的生产厂商，按照尽量覆盖新、旧机型的原则，对 18 台永停滴定仪（因永停滴定仪厂家品牌及型号较少，故采用重复的方式开展试验），针对电计电位示值误差、电计电位示值重复性、电计输入电流、电计输入阻抗、温度示值误差、仪器示值误差、仪器示值重复性等技术指标进行校准试验，并对校准数据进行了统计汇总。

各仪器厂家相关信息见表 1，校准过程中所用的试验材料、设备、标准物质以及试验方法均以永停滴定仪校准规范为依据

表 1 永停滴定仪信息

序号	生产单位名称	型号	仪器编号
1	上海仪电科学仪器股份有限公司	ZDY-4Y	1 号样机
2	上海仪电科学仪器股份有限公司	ZDY-4Y	2 号样机
3	上海仪电科学仪器股份有限公司	ZDY-4Y	3 号样机
4	上海仪电科学仪器股份有限公司	ZDY-500	640523NB125120027
5	上海仪电科学仪器股份有限公司	ZDY-500	640523NB125120031
6	上海市安亭电子仪器厂	ZYT-1	25074
7	上海市安亭电子仪器厂	ZYT-1	191015
8	上海市安亭电子仪器厂	ZYT-2	13109
9	上海市安亭电子仪器厂	ZYT-2	15049
10	北京先驱威锋技术开发公司	ZDJ-1Y	1170602
11	北京先驱威锋技术开发公司	ZDJ-2Y	24037
12	北京先驱威锋技术开发公司	ZDJ-3Y	3171323
13	北京先驱威锋技术开发公司	ZDJ-600Y	X2020131
14	北京先驱威锋技术开发公司	ZDJ-1000Y	Y2025002
15	海能未来技术集团股份有限公司	T960 Pro	OG3103A30280007

2 计量标准器具和试验设备

标准物质及实验设备见表 2，所用标准物质均在有效期内，设备经检定合格且在检定周期内。

表 2 标准物质及实验设备信息

标准物质/仪器设备名称	规格型号/编号	浓度及不确定度($k=2$) 测量范围/等级	生产厂家
磺胺嘧啶兽药纯度标准物质	GBW(E)060901/ 24091	认定值约 99.6%, 扩展不确定度 0.4% ($k=2$)	中国计量科学研究院
亚硝酸钠溶液标准物质	GBW(E)083035/ 24156	标准值 50.0 mg/mL, $U_{\text{rel}}=1.5\%$ ($k=2$)	四川中测标物科技有限公司
数字多用表	187/3228	DCV:(0~1000)V, $U=0.03\%$ ($k=2$)	福禄克公司
电导率仪计量标准 (电阻箱)	ECS-VI/3293	测量范围: 40 Ω ~ 20M Ω , $U=0.04\% \sim 0.1\%$ ($k=2$)	上海标卓仪器有限公司
电子天平	SECURA225D- 1CN/210858	测量范围 (0~220) g, 0.1 mg, ① 级	赛多利斯公司
温度计	(0~50) $^{\circ}\text{C}$	测量范围 (0~50) $^{\circ}\text{C}$, MPE: ± 0.3 $^{\circ}\text{C}$	天津今明仪器有限公司

3 试验环境条件和方法

环境条件: 实验室内温度为 (20 ± 10) $^{\circ}\text{C}$, 校准过程中温度变化不超过 1 $^{\circ}\text{C}$ 。
相对湿度: $\leq 80\%$ 。周围无强烈的机械振动和电磁干扰, 室内无腐蚀性气体。

试验方法: 按照永停滴定仪校准规范所规定的方法进行试验。各性能指标的具体实验方法详见实验数据部分。

4、试验数据

4.1 电计电位示值误差

按照校准规范规定的方法, 把直流电压表的正负极与被校滴定仪的正负极连接, 调整滴定仪输出极化电压 U , 读取直流电压表示值 U_0 , 重复测量 2 次, 按式 (1) 计算极化电压示值误差:

$$\Delta U = U - \bar{U}_0 \quad (1)$$

式中: ΔU ——极化电压示值误差, mV;

U ——极化电压输出值, mV;

$\bar{U}_0$ ——直流电压表 2 次测量平均值, mV。

表 3 极化电压示值误差

项目	仪器序号	型号	示值误差	技术要求
极化电压示值 误差	1	ZDY-4Y	0.7mV(100mV 时) -0.2mV(50mV 时) 0.1mV(30mV 时)	不超过 1mV
	2	ZDY-4Y	0.3mV(100mV 时) 0.0mV(50mV 时) -0.1mV(30mV 时)	不超过 1mV
	3	ZDY-4Y	0.5mV(100mV 时) 0.0mV(50mV 时) 0.0mV(30mV 时)	不超过 1mV
	4	ZDY-500	0.2mV(100mV 时) 0.0mV(50mV 时) 0.1mV(30mV 时)	不超过 1mV
	5	ZDY-500	0.0mV(100mV 时) 0.0mV(50mV 时) 0.0mV(30mV 时)	不超过 1mV
	6	ZYT-1	无此项功能	/
	7	ZYT-1	无此项功能	/
	8	ZYT-2	无此项功能	/
	9	ZYT-2	无此项功能	/
	10	ZDJ-1Y	0.3mV(500mV 时) 0.1mV(100mV 时) -0.2mV(50mV 时) 0.0mV(10mV 时)	不超过 1mV
	11	ZDJ-2Y	-4.1mV(500mV 时) -0.5mV(100mV 时) -0.1mV(50mV 时) 0.2mV(10mV 时)	不超过 1mV
	12	ZDJ-3Y	-2.0mV(500mV 时) -0.2mV(100mV 时) 0.0mV(50mV 时) 0.2mV(10mV 时)	不超过 1mV
	13	ZDJ-600Y	-3.5mV(500mV 时) -1.4mV(300mV 时) 0.7mV(100mV 时) 0.7mV(50mV 时) 0.5mV(10mV 时)	不超过 1mV
	14	ZDJ-1000Y	0.1mV(500mV 时) -0.2mV(100mV 时) 0.1mV(50mV 时) 0.3mV(10mV 时)	不超过 1mV

	15	T960 Pro	无此项功能	/
--	----	----------	-------	---

4.2 极化电流相对误差

把电阻箱与被校滴定仪的正负极连接，调整滴定仪的极化电压为 100 mV 或使用其特定极化电压，按滴定仪的不同灵敏度档输出相应大小的直流电阻，使被检滴定仪电流计的电流由大到小顺序地指示在量程的 80%、50%、30% 及 10% 附近，并记录输出直流电阻值与相应的滴定仪极化电流示值，重复测量 2 次，标准电流值按式（2）进行计算，按式（3）计算极化电流相对误差：

$$I_0 = \frac{1000 \times U}{R_i} \quad (2)$$

式中： I_0 ——标准电流值， μA ；

U ——极化电压实测值（修约到个位）， mV；

R_i ——输入的标准电阻值， Ω 。

$$\Delta I = \frac{\bar{I} - I_0}{I_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中： ΔI ——极化电流相对误差， %；

$\bar{I}$ ——滴定仪电流计示值的 2 次算术平均值， μA ；

I_0 ——由式（2）计算的相应标准电流值， μA ；

表 4 极化电流相对误差

项目	仪器序号	型号	相对误差	技术要求
极化电流相对误差	1	ZDY-4Y	-0.4%~1.2%	不超过±2.5%
	2	ZDY-4Y	0.3%~1.0%	不超过±2.5%
	3	ZDY-4Y	-1.0%~0.2%	不超过±2.5%
	4	ZDY-500	0.5%~1.3%	不超过±2.5%
	5	ZDY-500	-0.2%~0.5%	不超过±2.5%
	6	ZYT-1	无此项功能	/
	7	ZYT-1	无此项功能	/

	8	ZYT-2	无此项功能	/
	9	ZYT-2	无此项功能	/
	10	ZDJ-1Y	0.7%~2.5%	不超过±2.5%
	11	ZDJ-2Y	0.2%~2.0%	不超过±2.5%
	12	ZDJ-3Y	-0.2%~-2.5%	不超过±2.5%
	13	ZDJ-600Y	无此项功能	/
	14	ZDJ-1000Y	-0.1%~-0.6%	不超过±2.5%
	15	T960 Pro	无此项功能	/

4.3 仪器示值误差

滴定仪按说明书安装调试好后，将滴定仪上的极化电压设置为 50 mV，称取磺胺嘧啶纯度标准物质 0.2 g，准确称量至 0.0001 g，置于 250 mL 烧杯中，加蒸馏水 40 mL 和盐酸溶液（1→2）15 mL，搅拌溶解后，再加溴化钾 1g，搅拌同时插入洗净的铂-铂电极，在 30 ℃ 以下用 0.1 mol/L 亚硝酸钠容量分析用标准物质滴定，滴定至终点后记录消耗的亚硝酸钠滴定液的体积，按公式（4）计算磺胺嘧啶纯度，共重复测量 2 次。

$$W = \frac{25.03 \times V \times c}{0.1 \times m \times 1000} \times 100\% \quad (4)$$

式中：W——磺胺嘧啶纯度，%；

V——滴定至终点时消耗亚硝酸钠滴定液的体积，mL；

c——亚硝酸钠容量分析用标准物质浓度标准值，mol/L；

0.1——亚硝酸钠标准溶液理论浓度，mol/L；

m——磺胺嘧啶的质量，g；

25.03——与 1ml 亚硝酸钠滴定液（0.1 mol/L）相当的磺胺嘧啶的质量（mg）；

按公示（5）计算仪器示值误差。

$$\Delta W = \bar{W} - W_s \quad (5)$$

式中：ΔW——仪器示值误差，%；

$\bar{W}$ ——纯度标准物质 2 次测量值的算术平均值，%；

W_s ——纯度标准物质的认定值，%。

表 5 仪器示值误差

项目	仪器序号	型号	仪器示值误差	技术要求
仪器示值误差	1	ZDY-4Y	-0.30%	不超过±4%
	2	ZDY-4Y	0.40%	不超过±4%
	3	ZDY-4Y	0.10%	不超过±4%
	4	ZDY-500	0.30%	不超过±4%
	5	ZDY-500	0.19%	不超过±4%
	6	ZYT-1	-0.80%	不超过±4%
	7	ZYT-1	-0.35%	不超过±4%
	8	ZYT-2	0.10%	不超过±4%
	9	ZYT-2	-0.33%	不超过±4%
	10	ZDJ-1Y	-0.21%	不超过±4%
	11	ZDJ-2Y	0.20%	不超过±4%
	12	ZDJ-3Y	-0.22%	不超过±4%
	13	ZDJ-600Y	0.10%	不超过±4%
	14	ZDJ-1000Y	-0.05%	不超过±4%
	15	T960 Pro	-0.26%	不超过±4%

4.4 仪器示值重复性

称取磺胺嘧啶（分析纯）0.5 g，准确称量至 0.0001 g，按 6.4 的步骤重复测量 6 次，按公式（6）计算仪器示值重复性。

$$s_R = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (W_i - \bar{W})^2}{n-1}}}{\bar{W}} \times 100\% \quad (6)$$

式中： s_R ——仪器示值重复性，%；

W_i ——第 i 次测量值，%；

$\bar{W}$ ——测量值平均值，%；

n ——测量次数，6。

表 6 仪器示值重复性

项目	仪器序号	型号	仪器示值重复性	技术要求
仪器示值重复性	1	ZDY-4Y	0.18%	$\leq 1.0\%$
	2	ZDY-4Y	0.12%	$\leq 1.0\%$
	3	ZDY-4Y	0.27%	$\leq 1.0\%$
	4	ZDY-500	0.88%	$\leq 1.0\%$
	5	ZDY-500	0.36%	$\leq 1.0\%$
	6	ZYT-1	0.38%	$\leq 1.0\%$
	7	ZYT-1	0.33%	$\leq 1.0\%$
	8	ZYT-2	0.37%	$\leq 1.0\%$
	9	ZYT-2	0.25%	$\leq 1.0\%$
	10	ZDJ-1Y	0.08%	$\leq 1.0\%$
	11	ZDJ-2Y	0.04%	$\leq 1.0\%$
	12	ZDJ-3Y	0.03%	$\leq 1.0\%$
	13	ZDJ-600Y	0.13%	$\leq 1.0\%$
	14	ZDJ-1000Y	0.17%	$\leq 1.0\%$
	15	T960 Pro	0.79%	$\leq 1.0\%$

4.5 容量误差

首先将滴定系统液路采用适当的洗涤剂洗净，并用蒸馏水冲洗干净，取称量杯用天平称量，记录天平读数 m_0 ，根据附录 A 所给的分段设定滴定仪滴定体积 V_c ，启动仪器将纯水接入称量杯，盖好盖后用天平称量，记录天平读数 m_1 。根据公式（8）计算纯水的质量。

$$m = m_1 - m_0 \quad (8)$$

式中： m ——纯水的质量，g；

m_1 ——纯水和有盖称量杯质量，g；

m_0 ——有盖称量杯质量，g。

测量纯水的温度 t ，根据附录 B 常用玻璃量器衡量法 $K(t)$ 值表查得水温对滴定管容量校准的影响系数 $K(t)$ 。按公式（9）计算滴定管在标准温度 20℃ 时的容量误差。

$$\Delta V_1 = V_c - m \cdot K(t) \quad (9)$$

式中： ΔV_1 ——滴定管在标准温度 20℃时的容量误差， mL；

V_c ——滴定仪设定体积， mL；

m ——纯水的质量， g；

$K(t)$ ——（水的温度为 t °C时）水温对滴定管容量检定的影响系数， mL/g。

表 6 容量误差

项目	仪器序号	型号	仪器重复性	技术要求
容量误差	1	ZDY-4Y	-0.008mL(5mL) -0.015mL(10mL)	A 级： $\pm 0.010\text{mL}(5\text{mL})$ $\pm 0.025\text{mL}(10\text{mL})$ $\pm 0.035\text{mL}(20\text{mL})$ $\pm 0.04\text{mL}(25\text{mL})$ $\pm 0.05\text{mL}(50\text{mL})$ B 级： $\pm 0.020\text{mL}(5\text{mL})$ $\pm 0.050\text{mL}(10\text{mL})$ $\pm 0.070\text{mL}(20\text{mL})$ $\pm 0.08\text{mL}(25\text{mL})$ $\pm 0.10\text{mL}(50\text{mL})$
	2	ZDY-4Y	0.005mL(5mL) 0.003mL(10mL)	
	3	ZDY-4Y	-0.003mL(5mL) -0.007mL(10mL)	
	4	ZDY-500	没有测	
	5	ZDY-500	-0.007(5mL) -0.011mL(10mL) -0.039mL(20mL) -0.028mL(25mL)	
	6	ZYT-1	-0.005(5mL) 0.032mL(10mL) 0.019mL(20mL) 0.024mL(25mL)	
	7	ZYT-1	0.036(5mL) 0.031mL(10mL) -0.039mL(20mL) 0.037mL(25mL)	
	8	ZYT-2	没有测	
	9	ZYT-2	-0.031mL(25mL)	
	10	ZDJ-1Y	0.004mL(5mL) 0.009mL(10mL)	
	11	ZDJ-2Y	0.002mL(5mL) -0.005mL(10mL)	
	12	ZDJ-3Y	0.002mL(5mL) -0.005mL(10mL)	
	13	ZDJ-600Y	0.004mL(5mL) -0.006mL(10mL)	
	14	ZDJ-1000Y	0.005mL(5mL) 0.007mL(10mL)	

	15	T960 Pro	-0.006mL(5mL) -0.018mL(10mL) -0.018mL(20mL) -0.029mL(25mL)	
--	----	----------	---	--