

## 智能化自动滴定仪在大学化学实践教学中的应用

曹靖, 陈吉文\*

北方工业大学电气与控制工程学院, 北京 100144

**摘要:** 良好的教学平台是提升教学质量的重要措施之一。在化学滴定分析的实验教学中, 传统手工滴定的实验原理验证其准确性往往依赖于操作者技能的经验 and 熟练程度, 检测周期长、人为因素影响较大。为丰富滴定实验的教学方法, 引导学生掌握不同的滴定方式, 本文研制了基于智能算法的自动滴定系统并应用于大学化学实践教学领域。所研制仪器通过实时采集化学反应图像, 利用神经网络算法瞬时判断滴定终点, 具有精度高、可靠性强、操作简单、实验数据可追溯等优点。智能化滴定仪器的引入, 不仅提升了学生实验的检测时效, 减少了人为因素的干扰, 提高了实验的可重复性和准确性, 而且对实验操作技能、实验原理验证两个培养目标需求进行了资源的合理分配, 进而展开教学效果的独立评估与监控, 有助于及时调整教学策略, 切实提高教学质量。

**关键词:** 滴定分析; 实践教学; 神经网络; 智能化

**中图分类号:** G64; O6

## Application of Intelligent Automatic Titrator in University Chemistry Practical Teaching

Jing Cao, Jiwen Chen \*

School of Electrical and Control Engineering, North China University of Technology, Beijing 100144, China.

**Abstract:** A robust teaching platform is crucial for enhancing educational quality. In traditional chemical titration experiments, the accuracy heavily relies on operators' experience and skill, leading to long detection cycles and significant human errors. To diversify teaching methods and empower students with various titration techniques, this study introduces an automatic titration system utilizing intelligent algorithms into university chemistry practical teaching. The developed instrument employs real-time chemical reaction image capture and neural network algorithms for instant titration endpoint determination. It offers high accuracy, reliability, ease of operation, and traceable experimental data. The integration of intelligent titration instruments not only enhances the efficiency and precision of student experiments while reducing human errors, but also optimally allocates resources for developing both practical skills and theoretical understanding. Moreover, it facilitates independent evaluation and monitoring of teaching effectiveness, enabling timely adjustments in teaching strategies to effectively elevate teaching quality.

**Key Words:** Titration analysis; Practical teaching; Neural networks; Intelligent

分析化学是大学化学专业的经典课程之一, 具有理论与实践并重的课程特点。其中, 滴定分析作为分析化学中重要的教学内容, 在生产和科学实践中普遍应用, 对培养具有创造性工程和科研人才具有较大的实践意义。目前, 在滴定分析的实践教学中, 基本操作技能的培训和理论知识的渗透

收稿: 2024-03-18; 录用: 2024-07-02; 网络发表: 2024-10-28

\*通讯作者, Email: chenjiwen@ncut.edu.cn

基金资助: 国家重点研发计划项目(2021YFF0700102); 北方工业大学“有组织科研”创新项目(2023YZZKY06)

缺一不可。然而，由于学时所限，因学生实验技能的差别导致实验效果差异的现象普遍存在，直接影响了分析结果的正确性<sup>[1]</sup>，进而影响理论知识的还原和结果分析的有效性，极大程度影响学生学习的信心和兴趣。因此，研制良好的分析仪器实现相应理论知识的技术呈现有助于培养学生的独立思考能力、创新思维，提升教学质量。

滴定分析仪是根据滴定原理制造的化学分析仪器，近年来，随着新型信息技术、计算机技术等先进科学技术的不断融合，自动化水平不断提高，仪器的准确度和精密度大幅改善，尤其在微量分析领域更是起到了不可或缺的作用。这其中，滴定终点的判断算法及其实现方法对滴定分析仪器的准确度起到了关键作用。目前，依据滴定终点判断形式而产生的滴定仪有：基于电极电位的变化来测量离子浓度原理的电位滴定仪<sup>[2]</sup>、基于光的吸收特性和透射特性进行定量分析原理分光光度滴定仪<sup>[3]</sup>以及基于用热焓量的变化确定滴定终点原理的温度滴定仪<sup>[4]</sup>等。进入智能时代，以基于人工智能的图像识别技术为检测终端的智能技术<sup>[5,6]</sup>提供了新的检测手段，给自动滴定仪提出了更高的挑战，智能化手段的介入必将是检测仪器开发的未来趋势。

本文从科研反哺教学的角度出发，研制通用型教学滴定分析仪，并进行智能化升级，在大学的实践教学中得到了应用。结果表明，教学型自动滴定分析仪不仅能成功测定标准物含量，仪器精密度和准确度达到国家相关标准，而且还能准确还原相应化学反应原理，解放双手，使学生在实验结果的发展过程中投入更多的关注，从而产生“量”的概念，形成基于测定结果的有效结论，获得显著的教学效果。

## 1 自动滴定仪的研制及智能化改进

### 1.1 自动滴定仪的研制

本文遵从行业操作规范，选择以EDTA (Ethylene Diamine Tetraacetic Acid, 简称EDTA, 乙二胺四乙酸)容量法为基础，分析滴定过程化学反应，确定不同阶段指示剂的用量和滴定步骤，分析制定滴定终点的检测算法和整体流程控制算法，确定数据形式和传输方式，研制出基于颜色判断滴定终点的滴定仪系统。滴定仪外观如图1所示。

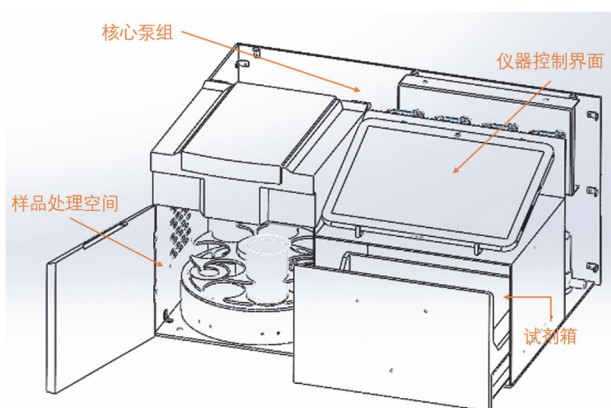


图1 自动滴定仪外观

该滴定仪为轻巧的“台式”结构，外壳采用环保材料，各个机械结构均可拆卸，方便组装和携带；试剂箱采用抽屉式结构，安全性强、密封不易污染；样品处理空间采用自旋转机构，不仅可以灵活进样滴定而且方便后期维护，仪器配有可视窗口，便于学生观察反应过程，内置的识别颜色的CMOS图像传感器隐藏于角落，并做好相应防蚀等处理；仪器控制界面为PC版操作系统，比传统的工控界面更具有交互性，并集成了检测数据处理、分析等功能，控制界面倾斜放置于仪器顶部，更

符合人体工学原理；仪器核心泵组后置于仪器背部，充分利用了空间。

自动控制的滴定仪，需要在无人工干预的条件下，完成进样、滴定、计算、处理等过程，其整体电气控制框架包含三个单元，即检测单元、控制单元以及滴定单元，如图2所示。

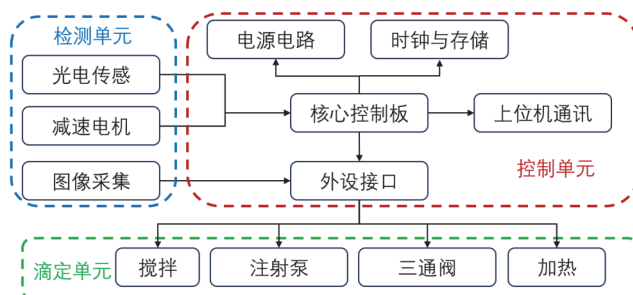


图2 电气控制框架

滴定单元是自动滴定仪的基本要素，包含各种执行器件(搅拌电机、注射泵等)、传动器件(切换阀等)和反应处理器件(加热装置等)；控制单元是滴定仪的核心要素，主要完成对设备控制、动作和监控等指令解析及相应动作的精确执行，前后台数据的处理；检测单元则是滴定仪的主导要素，主要完成功率、运动等信息的采集及传递。滴定仪采用Cortex-M4内核ARM处理器，实现了精确的液体流量控制，CMOS图像传感器能精确地采集颜色信息，智能算法保证快速准确实时识别，更好地指导实践教学过程。

## 1.2 自动滴定仪性能提高策略分析

对于研发教学型自动滴定仪装置，精度的提高与速度的提升都是非常重要的，硬件电路设计与软件算法设计都要考虑满足性能提升的需求。

### (1) 滴定精度提高的策略

为了提高仪器的精度，选择具有精确控制的核心泵是关键。目前用于溶液滴定的方式有蠕动泵、电磁阀、注射泵等。其中，蠕动泵的原理是采用步进电机驱动辊轮旋转，通过辊轮对弹性软管的交替挤压和释放，以及由此产生的局部真空效应，来实现流体的连续，成本低、维护简便，但控制复杂、精度低；电磁阀是通过电磁原理控制阀体的移动来开启或关闭腔体内部的通道，进而控制机械运动产生的液体流动，系统控制简单但精度偏低且易产生电磁延时等现象；注射泵是通过步进电机和丝杆的协同作用，可以进行精密控制从而实现准确、平稳的高精度无脉动液体传输。综上，考虑到滴定精度及维护成本，防止“过滴”现象的产生，本滴定仪的核心泵为高精度注射泵，进样精度可达 $2.0833\ \mu\text{L}$ ，液量准确度小于1%。

### (2) 滴定速度提升的策略

滴定的速度往往决定了滴定仪自动化水平的高低。为提升滴定的速度，不仅要提高每个部件的工作效率，更要调理各部件之间配合的流程。在部件的选择上，核心控制芯片采用了32位Cortex-M4内核的ARM单片机，同时支持浮点运算，具有较低的时钟周期延迟，可提供高速计算能力；反馈装置采用了快速反应的光电传感器，及时准确判断样品仓中样品位置并将信息传输到核心控制板。在流程的调理上，为了减少共用通路的不同溶液切换导入过程中产生的润洗时间，采取多流速匹配的方式，即不同的滴定方式匹配不同的导液通路，尤其对于专有试剂的滴定，采用了固定通路的匹配原则，不仅减少了试剂的浪费，也提升了指令到执行的速度。

## 1.3 自动滴定仪智能化改进

本文研制的滴定仪通过采用高精度CMOS (Complementary Metal-Oxide-Semiconductor, 简称CMOS, 互补金属氧化物半导体)彩色图像传感器，实时检测化学反应颜色及形态变化，以图像模式

识别的方式判断滴定过程的终点。图像处理数据较为复杂，运算量大，采用简单的识别算法很难达到理想的控制效果。应用基于颜色二阶矩和直方图联合判定方法<sup>[7]</sup>的方案，图像处理准确，控制参数简单，但响应时间较长，仪器优势体现不够明显。经过不断的改进，采用优化卷积神经网络的算法进行图像处理，准确度和判断速度都有较大提升。

本文采用卷积神经网络算法进行图像处理，实现实时滴定终点的判断。首先，仪器将采集到的1500张图像作为数据集，按比例来划分训练集与验证集并进行数据预处理，建立基于卷积神经网络的溶液颜色信息模型<sup>[8]</sup>。在训练时将卷积神经网络置于2个GPU上运行，利用ReLU作为激活函数，依据AlexNet算法结构，完成特征提取算法。值得说明的是，本设计的智能化算法采用5个卷积层、3个全连接层共8层卷积的AlexNet网络结构设计<sup>[9]</sup>，提取了溶液图像的特征信息。卷积神经网络结构的示意图如图3所示。

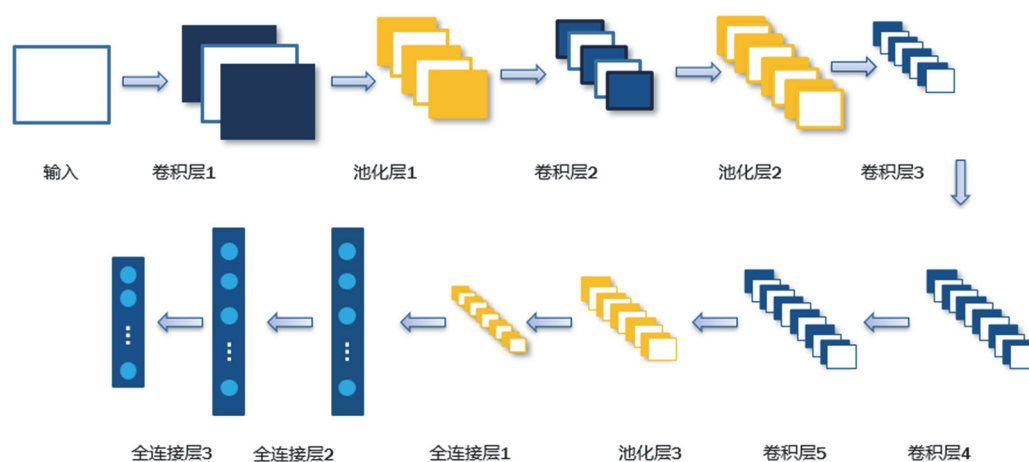


图3 卷积神经网络算法示意图

## 2 自动滴定仪在大学化学实验中的应用

### 2.1 基于稀土总量测定的实验教学案例

#### 2.1.1 实验内容及步骤

稀土资源具有不可替代的作用，稀土总量的测定对于产品开发、市场监管以及可持续利用资源都具有重要的意义。常用的检测方法有EDTA滴定检测法<sup>[10]</sup>，手工滴定过程及所需溶液如图4所示。

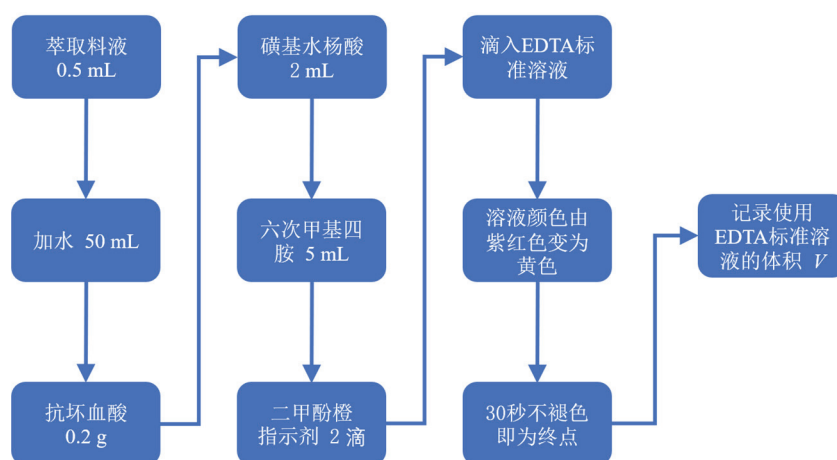


图4 手工滴定过程及所需溶液

依据手工滴定流程，应用自动滴定仪进行稀土总量测定实验，具体步骤如下：

(1) 进行样品称量。准确称量0.5 mL稀土样品，置于样品杯中，随后放入自动分析仪的滴定工位，并关闭前盖。在人机界面输入选择的滴定工位和稀土样品的质量，点击“开始滴定”启动自动检测，过程中不需要人工干预，人机交互界面如图5所示。



图5 上位机界面

(2) 进行样品预处理。上位机通过读取用户交互的信息，通过通信调用下位机进行样品预处理操作：首先，给滴定工位滴加水，然后滴加抗坏血酸，同时启动搅拌装置，之后滴加磺基水杨酸和六次甲基四胺，最后仪器开始添加二甲酚橙指示剂使溶液变成红色。滴加溶液通过精密的计算和测试，按照定量添加，为节省实验时间采取速度提升策略，对不同试剂和溶液匹配不同的滴定方式。

(3) 进行滴定终点观察。在界面弹出“测定开始”的提示时，学生可以通过观察视窗以及平板观察滴定终点过程。注射泵滴加EDTA溶液，操作界面中神经网络黄色可信度变为“1”，表示系统检测到溶液由红色变为黄色，该样品到达滴定终点，滴定结束(图6)。

(4) 重复实验，记录测定数据。上位机显示并保存每个样品的稀土浓度数据。学生可观察数据变化并分析实验原理。



图6 神经网络识别过程

### 2.1.2 实验结果与数据分析

#### (1) 仪器准确度测定

选取4种参考样品, 由操作人员按照GB/T 14635-2020稀土金属及其化合物化学分析EDTA滴定法进行测定, 测定稀土总量浓度分别为0.507、0.563、1.064和1.962 mol·L<sup>-1</sup>。将4种浓度的参考样品放入智能化滴定仪中进行准确度实验, 检测结果列于表1中, 通过对比人工滴定结果与智能化滴定仪的测试结果, 相对误差均在0.3%以内。

表1 稀土总量准确度实验测定结果

参考浓度/(mol·L <sup>-1</sup> )	样品体积/mL	消耗体积/mL	测定值/(mol·L <sup>-1</sup> )	相对误差/%
0.507	0.5000	1.806	0.506	-0.19
	0.5000	1.810	0.507	0.00
0.563	0.5000	2.015	0.564	0.17
	0.5000	2.013	0.564	0.17
1.064	0.5000	3.804	1.065	0.09
	0.5000	3.795	1.062	-0.18
1.962	0.5000	6.993	1.958	0.20
	0.5000	7.009	1.963	0.05

#### (2) 仪器精密度测定

在相同的测试条件下, 分别取同一稀土样品(参考浓度为1.643 mol·L<sup>-1</sup>)进行7次实验, 检测仪器的精密度, 稀土标准浓度和实际测量浓度关系如图7所示。

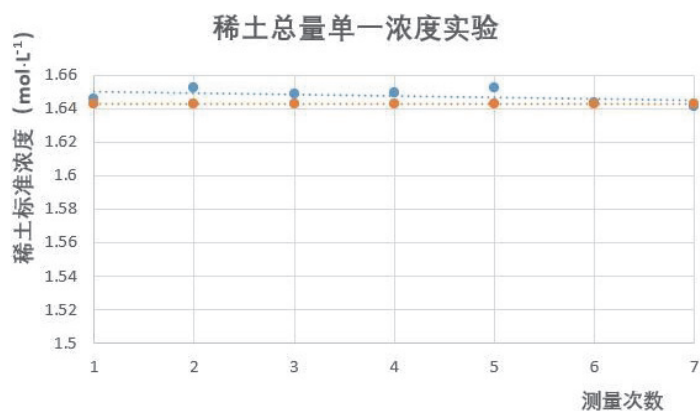


图7 仪器精密度测试

通过对比人工滴定结果与智能化滴定仪的测试结果, 相对误差均在2%以内, 满足国标要求。在实验测试时间上, 熟练的实验操作人员完成手工滴定实验为6 min, 而使用仪器测量只需要3 min, 可以看出, 滴定实验的检测时效得到了很大的提高。

## 2.2 教学反思

使用自动滴定仪完成稀土总量测定实验, 在教学目标和教学策略上与传统的滴定仪相比具有一定的差异, 需要合理安排, 优化教学目标与策略, 才能达到满意的教学效果。

#### (1) 教学目标的反思

利用自动滴定仪完成稀土测定的教学实验, 学生在实验全程中通过人机界面交互, 观察实验现

象, 分析实验结果, 实验思路清晰易懂, 整个实验的原理、过程、结论呈现性更为直观及时, 实验操作能力要求降低, 实验干扰项及异常处理都会有一定降低, 因此更需要对基本技能操作的培养效果进行独立评估与监督, 通过手工滴定与自动化仪器滴定结果对比来引导学生对不同滴定方式的体验。

本实验的教学目标中知识层面有对滴定分析法特点的理解, 对于化学计量点、滴定终点、终点误差等概念的理解; 能力层面则需要掌握准确度与精确度的关系, 正确计算误差与偏差, 树立“量”的概念, 提高分析结果的准确度。

### (2) 教学策略的反思

教学目标中, “化学计量点”是个非常重要的概念, 在教学过程中应该不断强化。首先让学生依据公式计算出所需标准溶液的容量, 找到这个“点”, 再通过观察“滴定突跃”的过程, 清晰记录所需容量, 从而完成误差等的分析, 并在数据分析中树立严谨求实的素质。

## 3 自动滴定仪的应用成效

本文运用智能算法研制新型全自动滴定仪, 应用于化学实验的教学当中, 产生良好的应用成效和教学效果。

### (1) 提升了滴定实验的效率

众所周知, 在化学分析类实验中, 实验技能的熟练程度往往影响实验整体效率。应用全自动滴定仪在实践教学中, 实现了测试样品的自动处理、自动化分析, 极大程度避免了因人为因素影响的实验数据分析, 提升了实验的效率, 智能自动滴定仪具有数据自动记录和存储功能, 便于实验人员追溯和分析, 有助于保证实验数据的真实性和可靠性。

### (2) 丰富了滴定实验的教学方法

使用智能化滴定仪, 学生在实验过程中, 可以对比人工滴定测定与仪器滴定测定的检测结果, 体验不同滴定方式的优势。一方面, 智能化滴定仪缺少了人为因素的干扰, 实验的重复性结果对比更为稳定, 更具有教学意义。化学反应发生的变化通过可视窗口和图像传感器全方位实时展示, 学生从复杂的实验步骤中解脱出来, 更加注重实验结果的分析, 建立理论与实际现象直观真实印象, 将更多的注意力集中在实验原理分析的更高质量的思考当中; 另一方面, 实验理论的验证与实践技能的培训可以实现分立培养, 目标更加明确, 便于逐步调整教学策略, 提升教学质量。

### (3) 形成了科研反哺教学的有效通路

全自动滴定仪在进行教学型改进的过程中, 将原有定制的单功能的容量测定改为通用化测定, 即通过手工修改对应参数便可更改不同成分测定的专业仪器, 更加具有通用性, 有助于教学多样化的开展。神经网络算法是应用领域新兴科技之一, 将含有智能算法的科研技术应用于教学, 为科研反哺教学打通了一条有效的通路, 确保教学并行于科技前沿。

## 4 结语

本文根据EDTA滴定法的原理, 结合卷积神经网络算法研制了基于颜色判定滴定终点的自动滴定仪教学仪器, 进一步丰富了滴定分析的滴定方式的教学。通过CMOS图像传感器实时对溶液图像进行采集, 精准判定滴定终点, 相较于以颜色空间来判定滴定终点更加准确。与手工滴定结果比对, 精密度测量结果相对误差在2%以内, 准确度测量结果相对误差在0.3%以内, 满足国标的精度要求。

## 参 考 文 献

- [1] 郝玉翠, 艾智, 孟丽军. 大学化学, 2012, 27 (4), 20.
- [2] 李文生, 冯晓元, 王宝刚, 郭振忠, 杨军军, 张长松. 食品科学, 2009, 30 (4), 247.

- [3] 章平, 顾志澄. 同济大学学报, **1987**, *15* (2), 124.
- [4] 蒋涛, 詹海英, 王利娟. 轻金属, **2011**, No. 8, 4.
- [5] 李大琳, 梁家鹏, 张嘉俊, 邓嘉杰, 谢翠峰, 许志荣. 山东工业技术, **2015**, No. 8, 1.
- [6] 李勇. 广州化工, **2013**, *41* (2), 3.
- [7] 陈吉文, 崔恩迪, 杨滨, 左岐, 李明. 中国无机分析化学, **2023**, *13* (2), 198.
- [8] 吴永明, 陈思琦, 陈吉文. 中国无机分析化学, **2024**, *14* (5), 567.
- [9] 党宇, 张继贤, 邓喀中, 赵有松, 余凡. 地球信息科学学报, **2017**, *19* (11), 1530.
- [10] 都业俭, 张桂梅, 薛建萍, 陈强, 王鸿宇, 郭建鹏, 孙二凤, 吴粉连. 包钢科技, **2017**, *43* (6), 5.