

859 Tiamo 温度滴定系统



s w i s s m a d e 
瑞 士 制 造

温度滴定——电位滴定的理想补充

离子&电化学分析智库™

 **Metrohm**
瑞士万通中国

什么是温度滴定?

02

滴定法和分析化学中最古老,最经典,使用范围最广的方法。直到现在很长一段时间内,大部分滴定应用使用的是电位指示电极的方法。因此,很多国际或国家标准都采用了电位滴定的方法。

然而,对于有些测定无法寻找到合适的电位指示电极。或许是没有响应的电极,或者是样本基质对测定使用的电位电极有干扰,甚至无法使用。

我们需要知道,电化学电位的变化只是化学反应的一部分表现形式,而反应焓变则是更能体现化学反应的参数。

所有的化学反应都伴随有焓的变化(ΔH)。如下方程所示,

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S,$$

其中

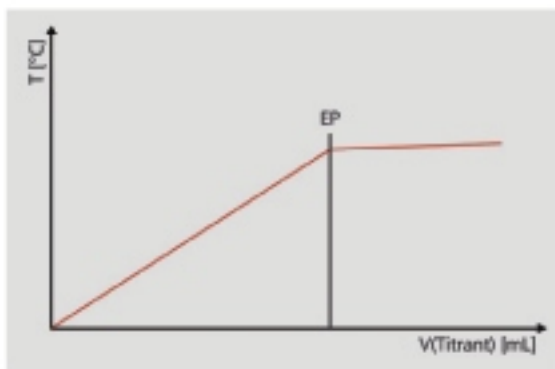
ΔG = 自由能变化量

T = 温度

ΔS = 熵的变化量

只要有化学反应,样品溶液就会产生温度的上升(放热反应)或者下降(吸热反应)。对于一个简单的化学反应,温度上升或下降的多少和反应生成产物的量有直接的关系。

滴定剂以恒定速率加到被滴定物中,当被滴定物未完全反应时,温度变化率实质上是恒定的;当被滴定物全部反应之后,温度变化率发生变化。曲线上的拐点或弯曲可视为滴定终点。



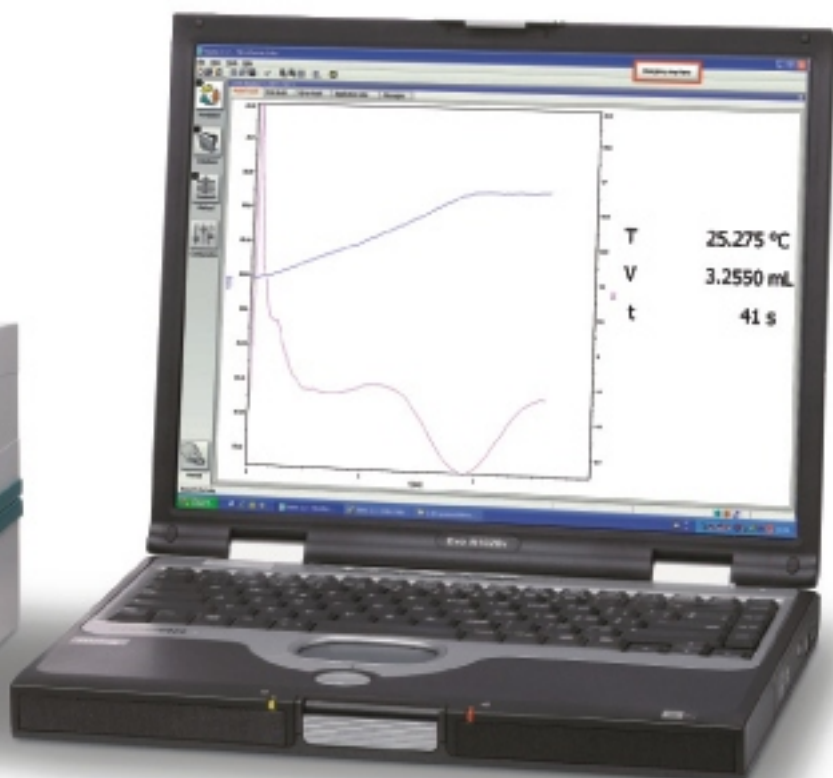
Schematic of a thermometric titration curve.



温度滴定的优势

- 方法经过验证
- **tiamo**™ 滴定软件界面友好，简单易学，通过直接调用内置的温度滴定方法，即可轻松开始实验
- 为无法使用电位滴定测量的困难样品提出解决方案
- 测定速度快
- 无需电极校正
- 电极免维护
- 适合于日常分析的，稳定的实验方法
- 适合于基质复杂的样品
- 一支电极适合所有滴定类型
- 没有电极感应膜或隔膜的问题

03



tiamo™
titration and more

859 Tiamo 温度滴定系统 你可以感知温度吗？

04

859 Tiamo 温度滴定系统结合了具有创新性的温度传感器和瑞士万通独特的智能滴定技术。

859 Tiamo 温度滴定系统 采用USB接口设计，使用更加方便

859 Tiamo 温度滴定系统从安装开始就体现了操作的简单性。得益于先进的USB接口技术，仪器主机和电脑连接后，**tiamo™** 滴定软件可自动识别设备，无需进行手工配置。同样，Dosing 加液单元、搅拌器和电极亦可自动被识别。

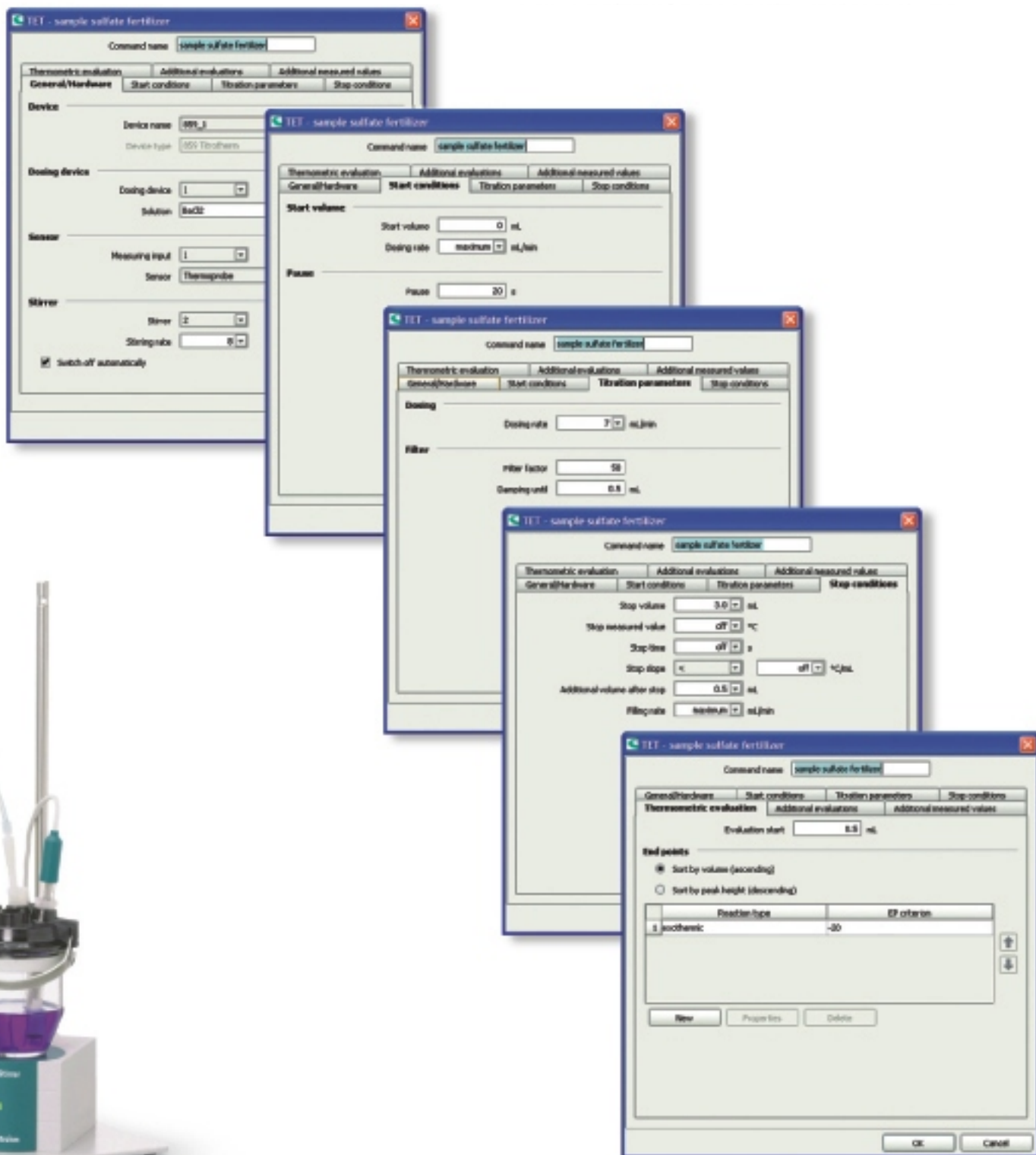


tiamo™ 一目了然，一切尽都在掌握之中

功能强大的tiamo™软件人性化界面设计，易于操作。对于特殊的样品需求，可方便快速地修改滴定参数，得到相应有效的实验方法，迅速得到实验结果。

终点是通过滴定曲线进行一阶及二阶导数的数学计算而得到。通过对参数的优化，可显著提高结果的平行度。滴定数据可自动生成结果报告或者手动生成，还可根据需要修改报告模板内容及版面。

05



额外的收获自动样品处理器

样品量越来越大，样品前处理步骤耗费时间，或者不想人工夜间进行操作，这些都是选择样品处理器的理由。

859 Tiamo 温度滴定系统可以选配智能的样品处理器。814 USB 样品处理器和 815 USB 机器人样品处理器都可以和 859 Tiamo 温度滴定系统连用，低投入即可实现整套系统高度的自动化。

神奇的是：您只需把样品处理器通过USB接口连接到温度滴定仪上，即可进入全自动测定的世界。



温度探头—— 快速，准确，稳定

温度探头，是基于半导体技术的温度传感器。响应时间仅需0.3 s，分辨率为 10^{-5} K。温度探头是温度滴定的理想传感器，因为它可以快速准确地反映温度的任何变化。传感器外壳材料采用聚丙烯（PP）和环氧树脂，耐多种有机溶剂和腐蚀性液体。



07

Dosino 多思技术—— 精准、简单的加液技术

瑞士万通的Dosino多思技术诠释了一种新的液体加液技术。Dosino 多思加液单元配合加液驱动器，采用瓶顶式设计，固定在试剂瓶上方。保证加液精度的同时，减小了设备的占用空间。仪器主机加上2个加液单元占用面积不大于A5纸张的面积。





温度滴定应用领域

温度滴定应用领域广泛，是电位滴定技术的理想补充。原理上，它适用于所有伴有样品溶液温度变化明显的化学反应。

温度滴定特别适合以下应用：

- 无法选择到合适的电位电极
- 无法选择到合适的参比电极
- 样品干扰电位电极或腐蚀电位电极
- 电位滴定无法选择到合适的滴定溶剂

温度滴定典型应用

被分析物	样品	滴定剂
钠离子	盐, 加工溶液, 食品	Al (NO ₃) ₃ / KNO ₃ 溶液
FFA(游离脂肪酸)	食用油, 食用油脂	KOH的异丙醇溶液
TAN (总酸值)	矿物油, 食用油, 生物柴油	KOH 的异丙醇溶液
苛性碱, 铝含量, 碳碱	拜耳溶液 (氧化铝生产)	HCl, KNaC ₄ H ₄ O ₆ · 4H ₂ O, KF
混酸 (HF, H ₂ SO ₄ , HNO ₃ ...)	电镀液 (含 HF 酸)	NaOH 溶液

其它应用可登陆网站查询 www.titrotherm.com

应用举例 1:

食品中钠离子含量的测定，以番茄酱为例

常用的直接测定钠离子的分析方法有原子吸收光谱 (AAS) 和电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS)，但这些大型设备不仅仪器投资额较高，而且后期实验消耗成本高，样品前处理复杂耗时。所以很多钠离子含量的测定都采用间接测定，就是通过测定氯离子含量来代替钠离子含量。然而，这种间接测定的结果无法保证钠离子含量的准确性，因为食品中钠离子除了以氯化钠形式存在外，还有可能是苯甲酸钠或谷氨酸钠（味精）。大量的氯离子也有可能是以氯化钾的形式存在。所以氯离子和钠离子含量比为1:1的假设是不正确的。

这个实验应用描述了温度滴定如何直接测定钠离子，并且实现低成本消耗，快速测定。均质好的样品



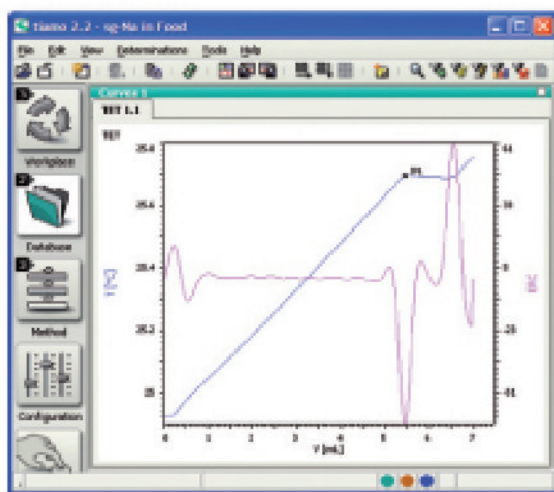
试剂:

滴定剂: 0.5 mol/L $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 和 1.1 mol/L KNO_3 混合溶液

络合试剂: 300 g/L NH_4F 稀 F 溶液

实验过程:

取样5-10g 番茄酱（具体质量根据钠离子含量决定），加入5mL 络合试剂（ NH_4F 稀 F 溶液），再加入去离子水35-40mL，搅拌约60s，用滴定剂滴定至终点。



应用举例 2:

混酸的测定：磷酸，硝酸

人造化肥加工过程中需要测定磷酸硝酸混酸的含量，采用酸碱滴定的方法，关键在于磷酸的第三个氢离子能否被定量的滴定出来。在水溶液中使用普通的pH玻璃酸碱电极是无法实现的，因为没有足够明显的电化学信号。

然而，采用温度滴定测定磷酸的第三个氢离子却非常的简单，而且快速。通过几个分离开的终点可以计算得到各种酸的分量。

试剂:

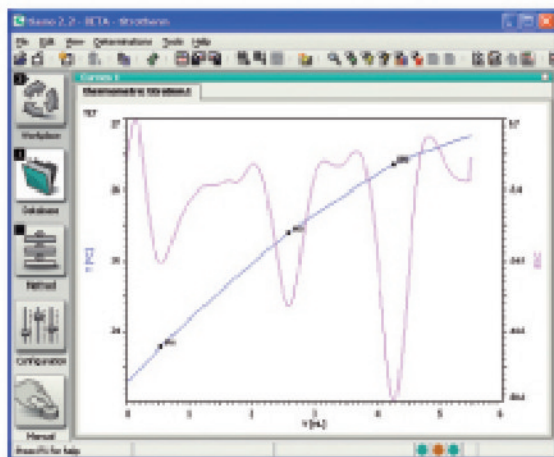
滴定剂: $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$

溶剂/平衡溶液: 180 g/L NaCl 溶液（水解氟硅酸）

滴定速率: 5 mL/min

实验过程:

在干净干燥的滴定杯中加入0.7mL（约1g）化肥加工生产线上的混酸溶液，加入30mL 180 g/L NaCl溶液，平衡30 min，使得样品中所含有的氟硅酸全部被水解掉。再使用 $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$ 滴定。

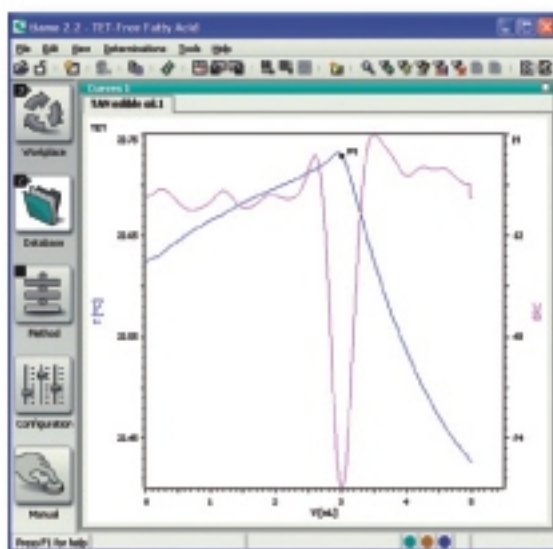




温度催化剂与温度滴定

样品浓度较低时，或者没有足够的反应焓，反应过程中温度的变化不够明显，无法得到稳定的终点的情况下。我们该使用什么方法，才能得到该反应的突越点呢？例如，使用 $c(\text{KOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$ 异丙醇溶液测量非常低含量的有机酸。

此种情况下，我们在样品溶液中加入少量的多聚甲醛作为温度催化剂，就可以使得终点突越非常明显。因为达到反应终点时，溶液中出现过量的氢氧根，碱催化多聚甲醛的水解反应，使得温度急剧下降，得到明显的终点。



温度催化剂与温度滴定: 达到终点后，过量的氢氧根催化多聚甲醛的水解，得到明显的终点

订货信息

859 Tiamo 温度滴定系统

2.859.1010 两个测量输入孔（其中一个可通过转换线缆连接复合pH 玻璃电极）
MSB 接口用于连接 800 Dosino 多思加液驱动器和搅拌台

配件包含

6.9011.020 温度传感器
2.800.0010 Dosino 多思加液单元
2.802.0010 螺旋搅拌器
2.804.0010 804 搅拌台，不包含支撑杆
6.3032.210 10 mL 加液单元
6.2151.000 USB A mini-DIN 8 pins 连接线缆
6.1414.010 滴定杯盖
6.1415.210 滴定杯 10 - 90 mL
6.2026.010 搅拌台支撑杆及支持板
6.2013.010 固定环
6.2021.020 电极夹
6.6056.221 **tiamo™ 2.3** 安装软件光盘

可选配件

6.9011.040 抗 HF 酸温度传感器
6.1450.210 PFA 滴定杯 10 - 90 mL
6.3032.120 2 mL 加液单元
6.3032.150 5 mL 加液单元
6.3032.220 20 mL 加液单元
6.3032.250 50 mL 加液单元



tiamo™ 2.3 滴定软件电脑系统要求

处理器 Pentium 4; 主频 1 GHz

内存 1 GB (Windows™ 2000 / Windows™ XP)
2 GB (Windows™ Vista)

硬盘 程序占500 MB
数据: 2 GB (约 5000 次测量)

操作系统 Windows™ 2000 SP4
Windows™ XP Professional SP2
Windows™ Vista
Windows™ 7

接口 USB 接口