

# 859 Titrotherm 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

- 无所不能的电极，一支电极适合各种类型的滴定：酸碱、氧化还原、络合、沉淀……
- 操作简易：电极无需维护、校正
- 寿命长：没有一般电极存在的感应膜钝化或隔膜堵塞的问题
- 能够满足基质复杂的样品的测定要求
- 能够补充电位滴定法无法直接检测的困难样品
- 快速的滴定，适合日常分析应用
- 使用瑞士万通开发的专业的 tiamo™ 软件直接控制

分析化学智库™  **Metrohm**  
瑞士万通中国

# 859 Titrotherm 温度滴定系统

2



## 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

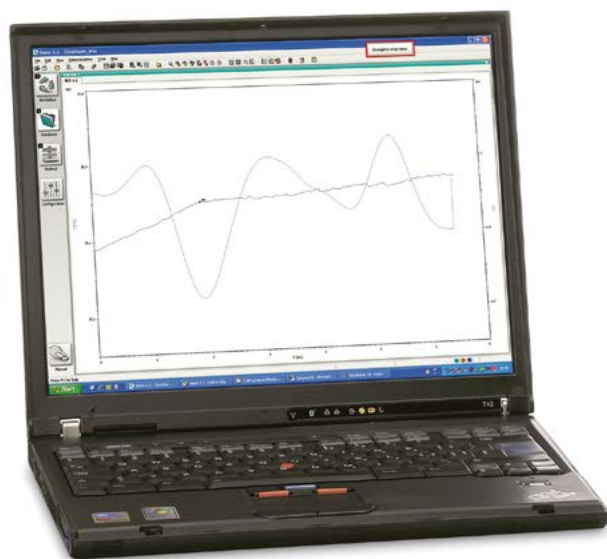
- 精巧的顶压式活塞滴定管及四通路设计，无死体积
- Dosino多思加液单元配合加液驱动器，采用瓶顶式设计，固定在试剂瓶上方。保证加液精度的同时，减小了设备的占用空间
- 内置智能EEPROM数据芯片
- 滴定管分辨率：1/10000



## 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0.3s，分辨率高达 $10^{-5}$ 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
- 传感器外壳采用聚丙烯(PP)和环氧树脂材料，耐多种有机溶剂和腐蚀性液体
- 无需校正及维护



## tiamo™ – 一目了然，一切尽都在掌握之中

- 功能强大的tiamo™软件的人性化界面设计，易于操作
- 对于特殊的样品测定需求，可方便快速地修改滴定参数，得到相应有效的实验方法
- 终点通过对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
- 具有功能强大的数据库，测定结果具有追溯性

### 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 Titrotherm 温度滴定仪可以选配智能的样品处理器。814型机器人样品处理器和815型机器人样品处理器都可以和859 Titrotherm 温度滴定仪连用，低投入即可实现整套系统高度的自动化。

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。



### 额外采用USB插口设计，使用更加方便

859 Titrotherm 温度滴定仪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。

滴定管体积	Metrohm 加液系统 最大系统误差		ISO/EN/DIN 8655-3标准 最大系统误差	
	精度	绝对误差	精度	绝对误差
1 mL	± 0.3 %	± 3 µL	± 0.6 %	± 6 µL
2 mL	± 0.3 %	± 6 µL	± 0.5 %	± 10 µL
5 mL	± 0.3 %	± 15 µL	± 0.3 %	± 15 µL
10 mL	± 0.2 %	± 20 µL	± 0.2 %	± 20 µL
20 mL	± 0.15 %	± 30 µL	± 0.2 %	± 40 µL
50 mL	± 0.1 %	± 50 µL	± 0.2 %	± 100 µL

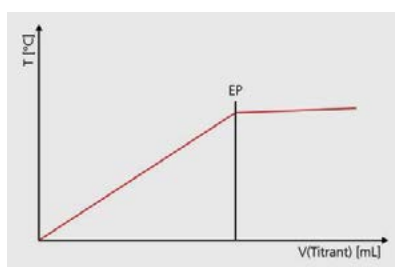
# 什么是温度滴定?

4

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，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、暂时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，甚至无法使用的实验，例如： $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ ，以及某些成分复杂的润滑油酸值等。

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。



温度滴定谱图

所有的化学反应都伴随有焓的变化( $\Delta H$ )。如下方程所示：

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

( $\Delta G$  = 自由能变化量  $T$  = 温度  $\Delta S$  = 熵的变化量)

对于一个简单的化学反应，反应产生 $\Delta H$ 的系统焓变，在与外界无热交换的条件下，就会转变为系统温度的变换，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)。

滴定剂以恒定速率加到被滴定物中，以温度探头作为指示电极。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，温度变化率发生明显变化。曲线上的拐点或弯曲可视为滴定终点。



# 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 <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> / KNO <sub>3</sub> 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 <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O, KF
混酸 (HF, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> ...)	电镀液 (含HF 酸)	NaOH 溶液
硫酸根	含磷酸根溶液	Ba <sup>2+</sup>
镍	矿石溶出液	丁二酮肟
铝离子	化工产品	NaF 溶液
钾离子**	化肥产品	四苯硼钠溶液

\* 符合标准 ASTM D8045 Acid Number of Crude Oils and Petroleum Products by Catalytic Thermometric Titration

\*\* 符合标准：GB/T 37918-2019 肥料级氯化钾，GB/T 20784-2018 农业用硝酸钾，HG/T 2321-2016 肥料级磷酸二氢钾

其它应用可登陆网站查询 [www.titrotherm.com](http://www.titrotherm.com)





# 温度滴定应用举例

6

## 应用举例1

### 润滑油酸值TAN的测定

油品酸值是评价油品很重要的指标之一，通常使用非水酸碱滴定测定。ASTM D974和ASTM D664分别使用颜色指示剂和电位电极作为终点指示方法。然后，手工颜色指示的方法终点难以判断，电位指示的方法需要在有水的环境下测定，影响了样品的溶解性，并且玻璃电极需要经常活化，做样速度慢。

温度滴定的方法克服了以上两种方法的缺点，测样快速，结果稳定可靠。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。

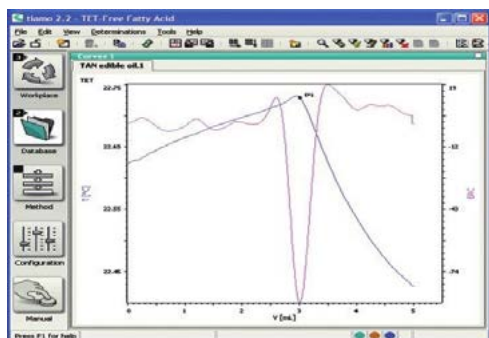
**滴定剂:** 0.1mol/L KOH 异丙醇溶液

**溶剂:** 甲苯-异丙醇(体积比1:1)

**温度催化剂:** 多聚甲醛粉末，分析纯

### 实验过程

在干净干燥的烧杯中称取0.5mL ~ 2mL油样，加入30mL甲苯-异丙醇混合溶剂，再加入约0.5g~0.6g多聚甲醛，用KOH异丙醇溶液滴定。

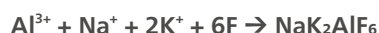


## 应用举例2

### 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。



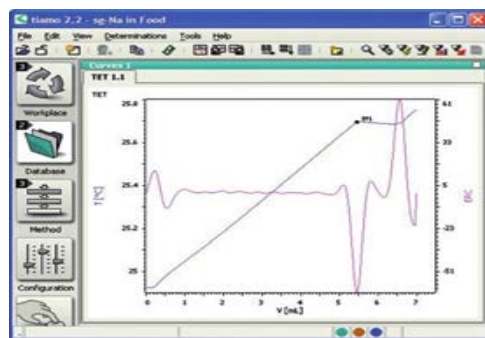
### 试剂

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

**络合试剂:** 300g/L  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ 溶液

### 实验过程

取样5g ~ 10g番茄酱(具体质量根据钠离子含量决定)，加入5mL络合试剂( $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ 溶液)，加入去离子水35mL~40mL，搅拌约60s，用滴定剂滴定至终点。



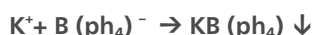
### 应用举例3

#### 化肥中钾离子含量的测定

传统方法采用重量法测定钾离子含量。在弱碱性介质中，以四苯硼酸钠溶液沉淀试样溶液中的钾离子。将所得沉淀过滤、干燥及称重。该方法步骤多、耗时长、操作复杂。

温度滴定法是利用四苯硼酸钠与钾离子生成四苯硼酸钾的沉淀反应，该反应是明显的放热反应。四苯硼酸钠溶液以固定速率加到反应杯中，温度持续上升，在滴定终点时，温度上升速率会有明显的转折。我们以四苯硼酸钠的加入体积为横坐标，体系温度为纵坐标进行曲线的绘制，通过计算放热曲线的二阶导数来求得滴定终点体积值。

#### 反应方程



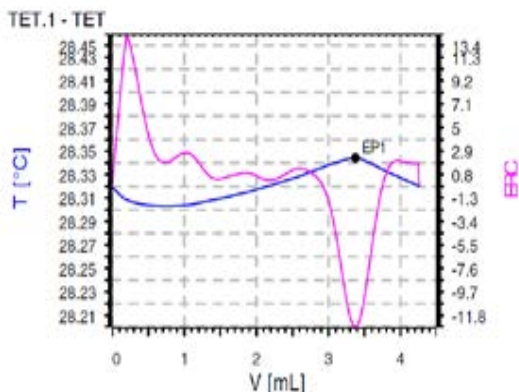
**试剂:** 0.2mol/L 四苯硼酸钠溶液

**遮蔽剂:** 100g/L MgCl<sub>2</sub>溶液

**pH调节:** 10mol/L NaOH溶液

#### 实验过程

烧杯中加入1mL样品后，加入10mL酒石酸钾钠溶液，再加入一定量去离子水，用盐酸滴定液滴定至终点，仪器自动停止。再加入10mL的氯化钾溶液后，搅拌一段时间使反应完全，再用盐酸滴定液滴定至终点。



### 应用举例4

#### 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子量。

#### 试剂

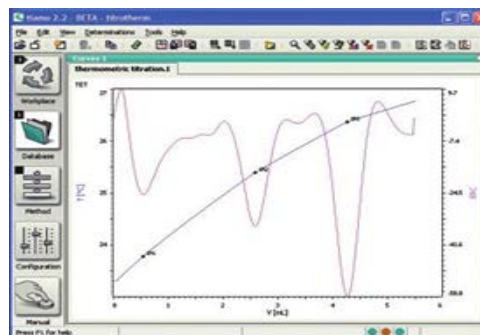
**滴定剂:** c(NaOH) = 2mol/L

**溶剂/平衡溶液:** 180g/L NaCl 溶液(水解氟硅酸)

**滴定速率:** 5mL/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 180g/L NaCl溶液，平衡30min，使得样品中所含有的氟硅酸全部被水解掉。再使用c(NaOH) = 2mol/L滴定。



# 订货信息

## Titrotherm 859

- 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 10mL 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 10mL ~ 90mL  
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 10mL ~ 90mL  
6.3032.120 2mL 加液单元  
6.3032.150 5mL 加液单元  
6.3032.220 20mL 加液单元  
6.3032.250 50mL 加液单元



瑞士万通订阅号



瑞士万通服务号

<http://www.metrohm.com.cn>  
<https://www.metrohm.com/zh-cn/marketing@metrohm.com.cn>

400-604-0088

