分析方法介绍

温度滴定及在分析中的应用

本所三室　翟宗玺

一、绪　言

任何化学反应总是伴随着热量的放出和吸入，反应体系的温度将发生变化。在滴定分析中，试剂溶液滴加到试样溶液中，如果自始至终记录下试样溶液的温度变化，则可以得到以温度突变点为终点的滴定曲线，纵坐标为温度变化，横坐标为试剂溶液的体积（或滴定过程的时间）。解析滴定曲线即可计算出试样溶液中待测成分的量。这个方法叫做温度滴定（Thermometric Titration）。它不受反应类型的限制，适用于水溶液的中和、沉淀、氧化还原，络合等反应。同时也可用于非水溶剂的反应。作为测定反应体系的热力学参数及稀释反应机理也是一种有用的手段。这个方法设备简单，容易操作，提供结果迅速，应用广泛，所以近年来受到人们的重视。本文将简要地介绍方法的原理及其应用情况。

二、仪器和原理

图1是温度滴定装置一例[1]，包括（一）自动匀速滴定管，（二）绝热滴定槽，（三）搅拌器，（四）热敏元件，（五）惠斯通电桥，（六）记录器。

（一）自动匀速滴定管：

常用马达推动注射器型，将试剂溶液从注射管中匀速地滴加到滴定槽中，也可采用大容积高位槽滴下。滴定速度可以调节。

（二）绝热滴定槽：

50毫升左右的杜瓦瓶。

（三）搅拌器：

由马达带动搅拌器，转速要均匀，可调。

（四）热敏元件：

半导体热敏电阻。它是本仪器的核心元件。一粒珠型半导体焊接在一锥型玻璃管的顶端，并用玻膜将其覆盖，引出两导线。把该热敏电阻浸在溶液中精密测定反应体系的温度变化。热敏电阻是由对热极为敏感的半导体材料（铁、钴、镍等氧化物）制成的电阻，其阻值随温度的变化而改变，温度升高阻值变小，是负温系数的热敏电阻。温度系数每1℃变化－2%—－6%。热敏电阻通常要标示出25℃时的电阻值，它叫做标称电阻值（R_{25}）[2,3]。

（五）惠斯通电桥：

它由热敏电阻、电阻、电位器和电源组

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.n

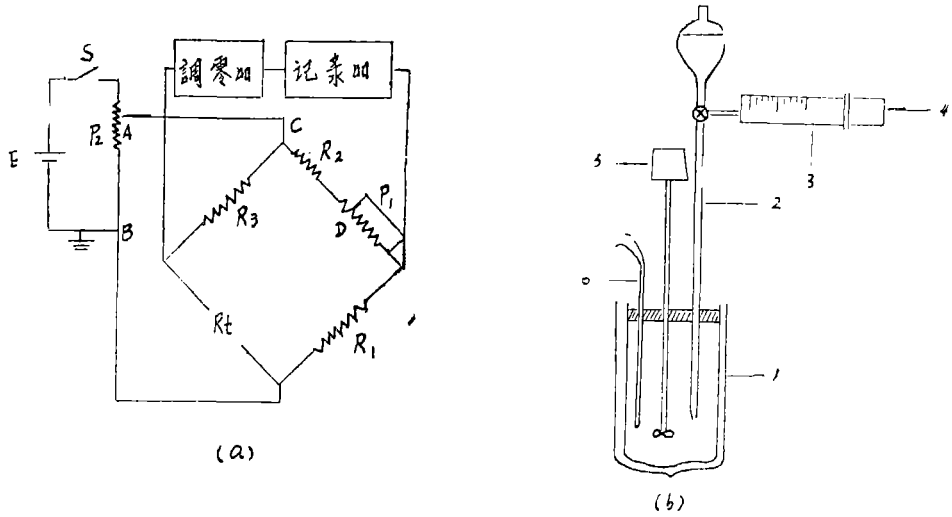

图 1　温度滴定装置示意图

（a）E、1.5V、P_1、1300Ω电位器；
P_2、50Ω电位器
R_1、R_3、2000Ω电阻
R_2、1500Ω电阻
Rt、热敏电阻（R25°＝2000Ω）

（b）1. 滴定槽
2. 滴定管
3. 注射器
4. 推进器
5. 搅拌器
6. 热敏电阻

成。开始滴定前，将电桥调整到平衡状态，滴定后试样溶液的温度发生变化，热敏电阻的阻值随着变化，电桥产生不平衡电位。不平衡电位V，用下式表示

$$V = U_{AB}\left(\frac{Rt}{Rt+R_3} - \frac{R_1}{R_1+R_{CD}}\right)$$

U_{AB}——A、B间的电压降，等于电桥的输入电压，R_{CD}——C、D间的电阻，Rt、R_1、R_2和R_3分别为热敏电阻及固定电阻。按图1的线路和阻值，在24—26℃的最大灵敏度（－0.04Ω/Ω/℃）下，每1℃的变化相应的不平衡电位为15.7毫伏[4,5]。

（六）记录器：

条格纸记录器，1—25毫伏。

对于一个放热反应的温度滴定曲线如图2所示。BCD是一条实际滴定曲线，AB是开始滴定前的空白阶段，往往由于滴定槽保温不佳或搅拌过速，机械热导致溶液升温，AB段不与横坐标平行。B点是滴定起始点，BCD是滴定过程中温度变化曲线，C′点是经外推后的滴定终点，C′D是终点过后滴加的小过量试剂引起的温度变化。由于热损失，试剂与试样溶液温度的差异，C′D常常是斜线。ΔV是终点时消耗试剂溶液的体积。它用BE间的距离（毫米）表示。

假设试剂克分子浓度M，滴定达到终点时所消耗的试剂体积ΔV，试样中待测成分的克分子数N_m，则　$N_m = \Delta VM$

M一定，N_m与ΔV成正比。

温度变化ΔT，由下式表示

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.n

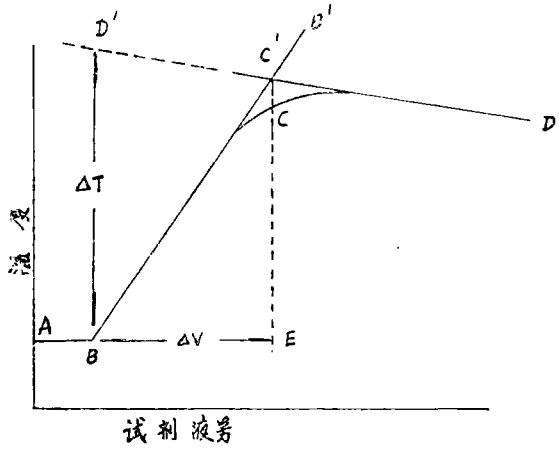

图 2　温度滴定曲线

$$\Delta T = \frac{-\Delta H\ N_m}{Q} \qquad (2)$$

Q——体系的有效热容量，

ΔH——反应热，

ΔH，Q是常数，ΔT 与 N_m 成正比。

Q可以认为包括滴定槽等的热容量 q 和溶液的热容量 CDV，即　Q = CDV + q。

C——溶液的比热，

D——溶液的密度，

V——溶液的体积。把(2)式改写成

$$\Delta T = \frac{-\Delta H.\ \Delta VM}{CDV + q}$$

$$\frac{dT}{dV} = \frac{-\Delta HM}{CDV + q} \qquad (3)$$

滴定开始至滴定终点的温度分别为 T_1 和 T_2，滴定槽中溶液的体积分别为 V_1 和 V_2，对(3)式积分，

$$\int_{T_1}^{T_2} dT = -\Delta HM\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{CDV + q} = \frac{-2.3\Delta HM}{CD}\log\left[\frac{CDV_2 + q}{CDV_1 + q}\right]$$

由此可见，热容量的变化使滴定曲线成为非线性变化。尽管这样，对于从滴定曲线上确定滴定终点并没造成巨大困难。实践证明，对于大多数反应，滴定曲线起始部分还是严格的直线，用外推的方法可以准确地确定终点位置。这样，由于反应不完全在终点附近形成的曲变不影响结果，还可以减小由于溶液间温度差异引起的误差。在实践中，试剂和试样溶液之间的温度差最好保持在 0.2 ℃ 之内。试剂溶液的浓度要大于试样中待测成分浓度的 100 倍左右，尽量减小滴定体系热容量的变化[6]。

假设试样中待测成分的浓度为m，体积V，忽略试剂溶液的体积，则可近似地建立下式

$$\Delta T = \frac{-\Delta H.Vm}{CDV + q}$$

若$CDV \gg q$，则$\Delta T \sim \frac{-\Delta H.m}{CD}$

如果忽略添加的试剂液量，容器的热容量，可从 ΔT 直接求出试样的浓度。温度变化与溶液量无关，这样就提出了试样液量微量化的可能性，用约 2 毫升试样也可进行温度滴定[7]。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.n

三、测定方法

（一）直接注入法：

将试剂溶液直接滴加到试样溶液中，终点过后滴加少过量试剂，记录滴定曲线，解析，求出起始点至终点间横坐标的距离（毫米数）。如果试剂溶液的浓度保持不变，用标准试样进行标定，那么这段距离就表示标准试样中待测成分的含量。试剂浓度可不必标定。预先经过实验作好工作曲线（横坐标ΔV——毫米数，纵坐标Nm——待测成分克分子数或毫克数），即可简便快速地用于大量试样的分析[8-10]。

（二）对照法：

用对照法测定须将惠斯通电桥（图1中电阻R_3换成同样类型的热敏电阻，把两只热敏电阻分别置于两个相同的滴定槽中，它们分别加入同样量的试样溶液，同时搅拌。而只在一个槽中滴加试剂溶液，记录两个槽溶液温度差。这个方法可以补偿搅拌的影响，反应体系与外界的热转移[11]。

同样采用两个槽，一个槽中加入试样溶液，另一个槽加入空白溶液（只不含待测成分），用一对滴定管同步滴加试剂溶液，记录两者的温度差。该法可补偿试剂与试样溶液间的温度差，稀释热，混合热及与外界的热转移等[12,13]。

（三）两成分的同时测定法：

该方法系由对照法发展而来，可用于分别测定混合溶液中的两种成分。假设两种成分为X和Y，把同时含X和Y的试样溶液，分别置于两滴定槽A和B中，这两个槽中试样的酸度、掩蔽剂的种类，待测离子的价态，滴定试剂都可以根据需要变换，在A槽中只有X成分起反应，在B槽中X和Y两成分同时起反应，用两只滴定管同时分别滴定。假设它们都是放热反应，则A和B槽的滴定曲线分别为图5 Ⅰ和Ⅱ。如果记录这两个槽溶液的温度差，曲线如Ⅲ。对应于曲线Ⅲ上P和Q两个折点的试剂量分别为a和b，由此可求出X和Y的量。这个方法成功地用于Fe(Ⅱ)和Fe(Ⅲ)混合物中Fe(Ⅱ)和Fe(Ⅲ)的分别同时测定[14]。

（四）示差热敏电阻法：

这个方法是颇为有趣的。将两只温度系数相同的热敏电阻装在一只管中，热敏电阻端点上下错开，构成一只检出器（图3）。把它置于一个滴定槽中，反应开始后两只热敏电阻的响应速度不同，一只响应速度快，另一只响应速度慢记录滴定过程中两只热敏电阻的讯号差。滴定曲线的解析示于图4。该法的优点是只用一套滴定槽，滴定终点比注入法，对照法更敏锐。反应体系的绝热不必很严格[15]。

四、在分析中的应用

（一）中和反应：

用普通容量法，酸碱滴定采用指示剂确定终点，对于弱酸弱碱中和反应的终点往往难以确定。用温度滴定法就可以容易地求出像氢氧化铵—柠檬酸中和反应的终点。用氢氧化钠滴定浓度10^{-3}—10^{-1} M的硼酸（$Ka=5.8\times10^{-10}$）得到与强酸一样的好结果[16]。这是因为强酸和弱酸的差别不会造成中和热有50%以上的差异，一般酸的中和热ΔHn为电离热ΔHi^0与强酸中和热（－13.5大卡）之和，在以下的范围内。

$$10\text{大卡/克分子} < -\Delta Hn^0 = (-\Delta Hi^0 + 13.5\text{大卡/克分子}) < 15\text{大卡/克分子}$$

ΔHi^0与电离熵ΔSi^0，自由能ΔGi^0有关，

$$\Delta Hi^0 = \Delta Gi^0 + T\Delta Si^0 = -RT/\ln ki + T\Delta Si^0$$

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.n

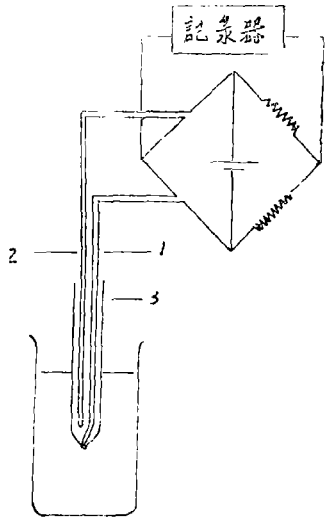

图 3　示差热敏电阻法示意图

1. 响应速度快的热敏电阻
2. 响应速度慢的热敏电阻
3. 外套管

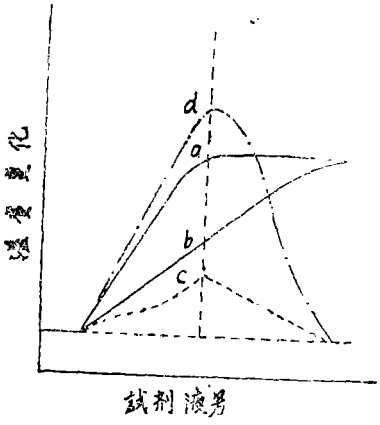

图 4　示差热敏电阻法滴定曲线

a　响应速度快的滴定曲线
b　响应速度慢的滴定曲线
c　(a)和(b)之差
d　(c)经过放大后的曲线

Hi^0 不仅取决于 Ki，而与 ΔSi^0 有关，ΔSi^0 或正或负。

弱酸的中和热小，氢氟酸是个例外，比盐酸大 2.7 大卡。

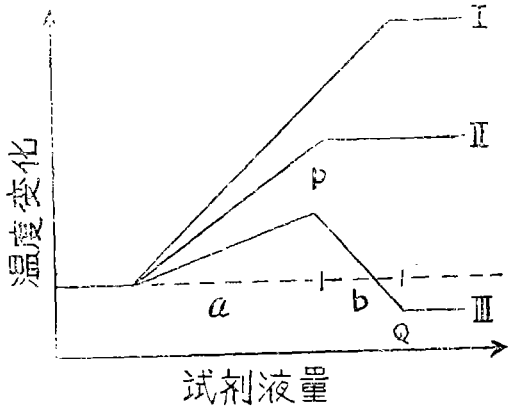

图 5　两成分同时测定的滴定曲线

不同的酸或碱，当 Ka、ΔHn^0 具备适当差值时，可以分别定量不同酸，或不同碱的混合物。如硼酸和硫酸的混合物可用氢氧化钠滴定[17]。磺酸钠和氢氧化钠的混合物可用酸滴定。氯化铵和盐酸的混合物可用氢氧化钠滴定[18]。

在 UO_2^{++}、ZrO^{++}、Cu^{++} 等存在下可以滴定酸[19]。酚、萘酚等有机酸可直接滴定。像甘氨酸、丙氨酸、谷氨酸、门冬氨酸等氨基酸水溶液，用氢氧化钠滴定，终点明晰[20]。

(三)沉淀反应：

用于重量分析的许多沉淀反应，如果用温度滴定来进行，就可以省掉熟化、过滤、干燥、称重等操作，大大提高了分析工作效率。

用氯化钡溶液滴定硫酸根，很早以前就有人做过，至今这项工作仍有人在进行着。必须注意克服共存离子的影响[21,22]。在镁存在下，用草酸盐滴定钙非常方便，因为草酸根沉淀钙离子，放热反应进行得很迅速，终点清晰，而草酸镁的沉淀过程比较缓慢[23]。用示差热敏电阻法，以 0.1N 硝酸银溶液分别滴定 0.03M 卤离子和硫氰酸根，获得终点非常清晰的滴定曲线。利用卤化银，硫氰酸银反应生成热不同，可以同时测定两种或三种离子的混合物。不过，由于

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.n

卤化银沉淀本身具有粘着性，它覆盖在热敏电阻上影响热传导，造成定量上的误差。但是，如果选择适当的搅拌速度，滴定管头与热敏电阻间的合适位置，可以减小这种影响[11]。

除I^-、Br^-、Cl^-之外，为了分别定量也含F^-的溶液，用硝酸银和硝酸钍混合液滴定。Ag^+按I^-、Br^-、Cl^-的顺序进行反应，Th^{+4}只与F^-反应。滴定开始F^-与I^-同时反应，温度变化是由这两个反应引起的，F^-消耗之后，继续记录I^-、Br^-、Cl^-的滴定曲线[24]。AgI等溶度积及生成热数据列于表1。

表1　卤化银和氟化银的生成热

	溶　度　积	沉淀生成热(大卡)
AgI	1.5×10^{-14}	-26.8
AgBr	7.7×10^{-13}	-20.4
AgCl	1.6×10^{-10}	-15.8
AgCN	10^{-15}	-27.8

用温度滴定法测定钾比重量法优越得多，可以作为中常量钾的例行分析法。钾可以用硅氟化钾或四苯硼钾的形式进行沉淀滴定。前者由于Na^+、Ca^{++}、Sr^{++}、Ba^{++}、Al^{+3}干扰，应用上不够理想。用四苯硼钠作试剂，得到良好的结果。用直接注入法测定，钾浓度60—16毫克分子，精密度和准确度优于1.5%。低于12毫克分子，由于反应进行缓慢，误差较大。溶液酸度pH＝2—13时无影响，pH＜2，四苯硼化物的阴离子发生分解：

$$B(C_6H_5)_4^- + H^+ \longrightarrow B(C_6H_5)_3 + C_6H_6$$

$$B(C_6H_5)_3 + 2H_2O \longrightarrow (C_6H_5)B(OH)_2 + 2C_6H_6$$

NH_4^+、Tl^+、Ag^+、Hg^+、Rb^+、Cs^+干扰测定，需要排除，像Fe^{++}、Zn^{++}、Cu^{++}可用EDTA掩蔽。

3．氧化还原反应：一般，氧化还原反应的反应热比中和热大，如$S_2O_8^=$——Fe^{++} 34大卡，Cr_2O_7——Cu^+ 33.5大卡，MnO_4^-——$SO_3^=$ 60大卡[27]。具有这么大的反应热对于温度滴定是十分有利的。

据报导[28]，测定10^{-2}——10^{-3}M Cu^{++}时，加入过量NaI，反应按下式进行

$$2CuSO_4 + 4NaI = Cu_2I_2 + I_2 + 2Na_2SO_4$$

用高于铜离子浓度50—200倍的硫代硫酸钠滴定。测定$SO_3^=$、HSO_3^-也同样加入过量NaI，用硫代硫酸钠滴定。

用$K_2Cr_2O_7$溶液滴定$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$中的Fe^{++}时，用示差热敏电阻法可测定0.003M Fe^{++}，精密度小于3%准确度小于1%。用对照法可测定0.02M Fe^{++}，精密度和准确度约为1%。用示差热敏电阻法，Fe^{++}浓度低时终点仍清晰、敏锐，而用对照法就差些[11]。

在测定铸铁、钢中的硫时，把试样溶于盐酸中，将硫以硫化氢的形式用碱液吸收后用高锰酸钾滴定，反应热高达－100大卡/克分子。

把磷酸以磷钼酸铵的形式沉淀分离后，用过氧化氢滴定，灵敏度很好，可测定钢铁、锰合金中0.01%的磷[29,30]。

在酸性溶液中用高锰酸钾可滴定硒(Ⅳ)[31]；用$Cr_2O_7^=$在氟化钠、氯化铝、硫化锌存在下滴定铀(Ⅳ)[32]。

(四)络合反应：

在络合反应中，关于EDTA研究得最充分[23]、它与金属离子的反应热比中和热小。用温度滴定，比用金属指示剂指示终点，效果更好。EDTA与金属离子络合反应的顺序，一般按其络合物稳定常数的顺序，Hg^{++}、Sn^{+4}例外。表2指示了分别定量金属离子的可能性。用1.0M EDTA滴定0.005M Ca^{++}和Mg^{++}的混合液，准确度分别为0.4%和2%[1]。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.n

表2　　Me－EDTA 络合物稳定常数和生成热

$$[Me(H_2O)_n]^{+x}+[EDTA]^{-4}\rightleftharpoons[Me-EDTA]^{(4-x)}+nH_2O$$

离　　子	logK	标准克分子热焓的变化　(大卡/克分子)	
Al	16.1	+10.9(a)	—(b)
NH_4^+	—	+4.8	—
Ba	7.7	−4.6	
Cd	16.5	−9.7	−9.2
Ca	10.6	−5.6	−5.7
Cr(Ⅲ)	—	−7.3	—
Cu(Ⅱ)	18.6	−8.3	−8.2
Fe(Ⅱ)	14.4	—	—
Fe(Ⅲ)	25.1	—	—
Pb(Ⅱ)	18.0	−12.7	−12.8
Li	2.8	+2.2	—
Mg	8.7	+4.8	+5.5
Mn(Ⅱ)	14.0	−6.4	—
Hg(Ⅱ)	21.8	—	—
Sr	8.6	−4.9	—
Zn	16.3	−4.5	−4.6

(a) ΔH用连续流动热焓法测定

(b) ΔH由温度滴定法计算出

含钠溶液中加入 F^- 和铵盐(醋酸铵、酒石酸铵、柠檬酸铵)，用氯化铝滴定，生成氟化铝钠，利用这个反应可定量约0.001M Na^+，精密度1%。

(五)非水溶剂中的滴定：

用非水溶剂时往往是待测物质不溶于水或者加水分解，属于有机物的滴定分析多是非水溶剂。非水溶剂的一个优点是比热小，相同的热变化会导致较大的温度变化，这对于温度滴定是很有利的。而非水溶剂的挥发性也会造成冷却效应。在实践中要予以重视，否则会引起假象。另外，试剂和试样尽量用同一种溶剂，不同的溶剂有时会产生混合热，干扰终点。

最早的一个应用例是在强酸存在下测定无水醋酸，利用下式反应

$$(CH_3CO)_2O+C_6H_5NH_2\longrightarrow$$
$$C_6H_5NH(CH_3CO)+CH_3COOH$$

试样中加入过量苯胺—四氯乙烷标准溶液，然后用无水醋酸—四氯乙烷标准溶液反滴定。强酸存在影响苯胺与乙酰基的置换，加入吡啶可以消除强酸的影响[36-38]。

以冰醋酸作溶剂，碱性醋酸盐及有机碱可用高氯酸滴定[39]。碱性醋酸盐与高氯酸的中和热为－6—－7大卡。醋酸汞(Ⅱ)不能直接用高氯酸滴定，因为反应热不超过－2.1大卡。如果醋酸汞中加入氯化锂，所生成的氯化汞(Ⅱ)在冰醋酸中不离解，用高氯酸滴定醋酸根可以间接定量汞。用甲苯作溶剂，可用正丁醇滴定丁基锂[40]。用甲醇或甲醇—苯作溶剂，可用氢氧化钾滴定碱式酸[41]。在苯或四氯化碳中可用二噁烷滴定四氯化

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.n

锡，在四氯锡化：二噁烷＝1：1(克分子比)时，得到明显的终点[42,43]。

五、滴定终点敏锐化的方法

在温度滴定曲线上滴定终点敏锐的程度受到反应平衡常数、试样浓度，反应速度，反应热等多方面因素的支配；由于温度测定没有选择性，所以也会受到其他物理因素的影响，诸如滴定体系与外界的热转移，搅拌产生的机械热，试剂与试样溶液之间的温度差等，还有仪器本身的问题，如热敏电阻的灵敏度，装置的电线路，滴定管滴定的均匀性等；在实践中要采取各种方法注意克服这些不利因素。

(一)仪器和测定方法中的对策

1．采用绝热滴定槽(一般为杜瓦瓶)，减少滴定体系与外界的热转移。在较短时间内完成滴定操作。

2．为了减小体系热容量的变化和排除试剂及试样溶液间的温度差造成的影响，试剂浓度要比待测离子浓度高100倍左右，尽量减小试剂溶液的消耗体积。

3．利用简单的微分和滤波线路，记录滴定曲线的一次或二次微分曲线，可以使终点更敏锐清晰[44]。

(二)化学方法：

就待测成分而言，生成常数大，不一定总能选出ΔH大的反应，既便ΔH大，而浓度低，温度变化小，终点也不清晰。在这种情况下，滴定达到终点后，滴加小过量试剂，这时试剂与另一种预先加入的指示物质马上引起反应，如果引起更大的热变化，滴定曲线在终点处发生突变，则这个反应恰好如同络合滴定中金属指示剂的作用。这样的终点指示反应在温度滴定中是很有意义的。

1．具有负焓成分的利用：终点过后，滴加的小过量试剂与试样中共存的另外成分发生反应，其反应热与待测成分的反应热逆向，差异越大越好，待测成分的终点非常明显。例如，用EDTA滴定Ca^{++}和Mg^{++}的混合物时，Ca^{++}—EDTA是放热反应，Mg^{++}—EDTA是吸热反应，两个反应的连接点正是Ca^{++}—EDTA的终点，当然利用这个情况还可以进行Ca^{++}、Mg^{++}的分别测定[35]。

2．催化反应的利用：到达终点后，小过量试剂作为一种催化剂促进试样溶液中另外物质反应，产生激烈的温度变化，使终点得到锐敏化。

例如，Ag^{+}、Hg^{++}、Pd^{++}等金属离子，在浓度不大时，用KI溶液滴定到终点时温度变化不大。如果预先加入亚砷酸钠和硫酸铈(Ⅳ)，成硫酸性，终点之后，小过量的I^{-}作为催化剂使AsO_2^{-}和Cl(Ⅳ)发生氧化还原反应，这个反应引起温度大幅度上升，起到指示作用。这个催化反应也可用于反滴定Cl^{-}、Br^{-}、I^{-}、SCN^{-}、CN^{-}。于试样中加入已知过量的Ag^{+}或Hg^{++}，沉淀后加入AsO_2^{-}和Ce^{+4}，同样用KI滴定[45]。

3．稀释热的利用：在滴定过程中产生稀释热常常干扰滴定终点但是如果巧妙地利用稀释热也可以起到敏化终点的作用。例如，卤化氢溶于乙醇中是放热的，而溶于非极性溶剂是吸热的。因此，用溶于乙醇中的HCl标准溶液滴定溶于非极性溶剂像苯中的有机碱时，开始是酸碱中和反应，是放热反应，终点过后盐酸被非极性溶剂所稀释，稀释热是显著的吸热，故使终点后温度急剧下降，敏化了终点[46]。

4．添加有机溶剂或无关的盐：用Ba^{++}滴定$SO_4^{=}$时，在试样溶液中加入乙醇或丙酮等有机溶剂，终点更清晰[47]。用FETA滴定钙镁的混合物，预先加入NaCl，可使镁的终点锐敏化。用$Na[B(C_6H_5)_4]$滴定K^{+}时，浓度在12毫克分子以下时，预先于试样溶液中加入$K[B(C_6H_5)_4]$，摇荡，使其在试样溶液中饱和之后，再进行滴定，终点清

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.n

晰，精密度提高[25]。

5．缩合反应、聚合反应的利用：在非水溶剂的滴定中，终点过后滴加小过量试剂，引起缩合或聚合反应，造成显著的温度变化，使终点敏化。

例如，用溶于异丙醇中的氢氧化钾滴定丙酮中的有机酸，终点后小过量的碱，促进丙酮变成双丙酮醇的缩合反应，温度急剧上升，给出清晰的终点。

用碱滴定有机酸(羧酸、苯酚等)，可利用丙烯腈聚合反应[48,49]。以丙烯腈作溶剂，用2—丙醇的氢氧化钾溶液滴定，终点后小过量碱引起丙烯腈聚合反应

$$OH^- + CH_2 = CHCN \longrightarrow HOCH_2CH—CN$$

$$HOCH_2CH \cdot CN + nCH_2 = CHCN \longrightarrow HO(CH_2CHCN)nCH_2CH \cdot CN$$

$$\Delta H_p = -18.3 \text{大卡/克分子}$$

用高氯酸滴定有机碱(脂肪族、芳香族等)，以α-甲基苯乙烯作溶剂，终点过后，小过量H^+引起α-甲基苯乙烯的聚合反应，温度突然上升。[50]

六、其他应用

(一)测定反应热：

中和、沉淀、氧化还原等反应热可根据滴定曲线求得。在理想的情况下滴定曲线应是直线，而实际上由于各种热效应的影响，在终点附近变弯曲。但是，按图2的外推作图法，可求出溶液的温度变化ΔT，据此求出反应热。有人推导了加入的滴定液量与温度变化的关系式，研究了装置的热容量随液量的变化，热转移等影响，就从滴定曲线上计算反应热、溶解热、稀释热的方法问题，从理论上作了考察。

欲求反应热的校正值或体系的热容量要用已知反应热的反应。或者用电加热器，根据通过的已知电量来计算。校正反应用的物质最好是三(羟甲基)氨基甲烷$(OH-CH_2)_3 \equiv C-NH_2$[51-52]。

(二)测定平衡常数，计算ΔG和ΔS

在温度滴定的终点附近滴定曲线变弯曲，这说明反应进行不完全，从解析滴定曲线能够求出平衡常数[54-56]。

设试剂R滴加到待测成分Y中，生成RY_2，

$$R + 2Y \rightleftharpoons RY_2 \qquad (1)$$

在滴定的起始阶段，Y过量存在，反应完全向右进行。如图2所示，温度沿着BB′直线变化，随着滴定的进行，Y过剩程度逐渐减小，当R加到ΔV那个等当点时，(1)式才呈离解平衡。CE相当于平衡时存在的RY_2的量；C′E相当于假如反应完全向右进行时生成RY_2的量。设RY_2离解度为α，则α由下式表示

$$\alpha = \frac{C'C}{C'E} \qquad (2)$$

试剂R的浓度N，消耗试剂的全部克分子数M＝ΔVN，如果(1)式反应完全向右进行，生成物RY_2的克分子数亦为M。忽略所滴加试剂的体积，试样体积V，平衡常数K表示如下

$$K = \frac{[RY_2]}{[R][Y]^2} = \frac{\frac{M(1-\alpha)}{V}}{\left(\frac{M\alpha}{V}\right)\left(\frac{2M\alpha}{V}\right)^2} = \frac{(1-\alpha)V^2}{4M^2\alpha^3}$$

α从滴定曲线上求出，由(3)式求K。自由能ΔG，由K求出

$$\Delta G = -RT\ln K$$

再根据ΔG，ΔH求出ΔS，

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.n

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

用温度滴定法研究H^+自HSO_4^-和$HPO_4^=$上的离解反应，求出的PK与文献非常一致[55]。

文献来源

1. Jordan J. Anal, Chem., 29, 9 (1957).
2. 武汉无线电元件厂，无线电，4，7 (1975).
3. 陈岩勇，无线电，2，21 (1975).
4. Wendlandt W W., Thermal Methods of Analysis, 271 (1964).
5. Muller R. H., Anal. Chem., 25, 1103 (1953).
6. Keily H. J., ibid., 28, 1294(1956)
7. Jordan I., Microchem. J., 10, 260 (1966).
8. Wasilewski J. C., Anal. Chem., 36, 2131 (1964).
9. Snelson F. L., Analyst, 92, 264 (1967).
10. Sajo I., Talanta, 14, 203 (1967).
11. 武内次夫，工化，72, 1263 (1969).
12. Tyson B. C., Anal. Chem., 33, 1640 (1961).
13. Keily H. J., ibid., 36, 543(1964).
14. 吉田仁志，分化，1，1183 (1972).
15. 武内次夫，工化，72，1500(1969).
16. Jordan J., Anal. Chem., 31, 210 (1959).
17. Miller F. J., Talante, 2, 109 (1959).
18. Linde H. W., Anal. Chem., 25, 404 (1953).
19. Miller F.J., ibid., 31, 1498 (1959).
20. Chatterjee K. K., J. Indian Chem. Soc., 34, 407 (1957).
21. Dean P. M., J. Am. Chem., 33, 120 (1924).
22. Ghyslain D., Anal. Chem., 47, 285 (1975).
23. Jordan J., Anal. Chem., 33, 120 (1959).
24. Priestley P. T., Analyst. 88, (797) (1963).
25. Carr P. W., Anal Chem., 43, 756 (1971).
26. Rondeau J., C. A., 66, 8077 (1967).
27. Priestley P. J., Analyst, 88, 797 (1963).
28. Billingham E. J., Anal. Chem., 36, 1148 (1964).
29. Sajo I., Mierochim. Acta, 248 (1967).
30. Sajn I., Z. Anal. Chim., 222, 23 (1966).
31. Dastoor M. I., C. A., 68, 26665 (1968).
32. Miller F. J., Anal, Chim, 21, 112 (1959).
33. 镰田仁，分析化学—Ⅲ，404(1968).
34. Priestley P. T., Analyst, 90, 589 (1959).
35. Rondeau I., C. A., 68, 74837.
36. 宗宫尚行，工化，30，469 (1927).
37. 宗宫尚行，工化，32，301 (1929).
38. 宗宫尚行。工化，34，764 (1931).
39. Keily H. J., Anal. Chem., 33, 1640 (1961).
40. Everson W. L., ibid., 36, 854 (1964).
41. Harries R. J. N., Talanta, 15, 1345 (1968).
42. Zenchelsky S. T., J. Am. Chem. aoe., 80, 4796(1958).

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.n

综　　述

火焰分析法测定碱金属和碱土金属及其新进展(一)

本所三室　胡　丰

前　言

光谱分析法的一个分支——火焰分析法，是利用火焰的热能，使样品中待测元素原子化。包括：受火焰热能激发的火焰发射法；火焰中基态原子对光源特征辐射产生吸光的原子吸收法；以及吸收了光能的基态原子发射荧光的原子荧光法三种。图1显示了碱金属和碱土金属的火焰光谱。火焰发射光谱较复杂，而原子吸收线仅是其中少数谱线，原子荧光的谱线数最少。火焰发射法和原子吸收法擅长测定痕量碱金属；原子吸收和原子荧光法最宜分析痕量碱土金属。通常具有设备较简单、重现性好、特效性好、灵敏度高和耗时短等方面的优点。故特别适用于测定象天然水、盐水、盐矿样品中痕量的这些元素。本文归纳了文献上较成熟的知识，介绍了近几年来的新进展。扼要叙述了火焰发射法及尚待完善的原子荧光法的应用；较详细叙述流行的、对碱金属和碱土金属测定具通用性的原子吸收技术方面的应用。

一、火焰发射法

其中，以滤光片分出所需的特征辐射时称光焰光度法；借分光光度计分出此种辐射

43. Zenchelsky S. T., Anal. Chem., 28, 67 (1956).
44. Zenchelshy S. T., ibid., 29, 1856 (1957).
45. Burton K. C., Aanl. Chim. Acta, 52, 441 (1970).
46. Vaughan G. A., Analyst, 92, 364 (1967).
47. Williams M. B., Talanta, 17, 548 (1970).
48. Greenhow E. I., Analyst, 68, 90(1973).
49. Greenhow E. J., Anal. Chem., 47, 1384(1975).
50. Greenhow E. J., Analyst, 98, 81 (1973).
51. Keily H. J., Anal. Chem., 28, 1294 (1956).
52. Stern M. J., ibid., 38, 1275 (1966).
53. Wilson E. W., ibid., 41, 1903 (1969).
54. Raffa R. J., ibid., 40, 70(1968).
55. Chirstensen J. J., J. phys. Chem., 70, 2003 (1966).
56. Izatt R. M., ibid., 72 1208(1968).

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.n