

# 卡尔·费休法测定水分的样品处理方法

王爱萍, 龚 维, 刘 新, 姚旭霞, 李承荣, 张 符

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

**摘要:** 根据卡尔·费休法测定水分的特点, 针对样品的不同性质, 介绍了卡尔·费休法测定无机化合物、有机化合物、高分子聚合物、医药、食品、石油产品等样品中水分所采用的加辅助溶剂、加抑制剂或调节酸度、外部溶解、外部萃取、机械处理、联用干燥炉等样品处理方法(引用文献 10 篇)。

**关键词:** 卡尔·费休法; 水分测定; 样品处理方法; 综述

中图分类号: O652.6 文献标志码: A 文章编号: 1001-4020(2016)03-0369-04

## The Sample Pretreatment Methods for the Determination of Water with Karl Fischer Method

WANG Ai-ping, GONG Wei, LIU Xin, YAO Xu-xia, LI Cheng-rong, ZHANG Fu

(CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

**Abstract:** According to the character of the determination of water with Karl Fischer method and the different properties of the samples, the sample pretreatment methods used in the determination of water in inorganic and organic compound, macromolecule polymer, medicine, food and petroleum products by Karl Fischer method were present, including the addition of cosolvent and inhibitor, acidity adjustment, external dissolution, external extraction, mechanical treatment and combination with the drying furnace (10 ref. cited).

**Keywords:** Karl Fischer method; Determination of water; Sample pretreatment method; Review

卡尔·费休法是迄今使用最广泛的测量水分的方法, 该方法的核心是在醇介质中水与碘发生化学反应测定水分含量<sup>[1]</sup>。该方法具有操作简单、准确度高的优点, 成为国际上通用的水分测定标准方法。现广泛应用于医药、化工、石油和食品等领域, 适用于固体、液体、粘稠物和气体中水分的测定, 尤其适用于遇热易分解样品中水分的测定。卡尔·费休法不仅可测定样品中的游离水, 还可测定结合水。卡尔·费休法测量范围较宽, 从水分含量为几个  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  到纯水样品都可测定, 为了使测量结果准确可靠, 该方法又分为容量法和库仑法两类, 前者适用于水分的常量分析, 后者适用于水分的微量分析。

随着卡尔·费休水分仪灵敏度、精密度、自动化程度的不断提高, 以及分析技术的不断发展, 样品处

理成为分析过程中的一个难点和决定测量结果的关键。因此, 要求分析工作者在测定某种样品中的水分时, 针对不同样品研究相应的样品处理方法, 做到样品处理过程简单、快速、正确, 以达到准确测定的目的。

本文根据工作中遇到的各种不同样品, 介绍了复杂样品中水分测定所采用的样品处理方法。

### 1 加辅助溶剂法

要测定样品中的水分, 样品必须完全溶解在卡尔·费休试剂中。如果样品未完全溶解, 会形成乳浊液, 导致部分水分无法进行滴定反应, 则测得的水分含量偏低。因此, 针对不同的样品, 不但要选择合适的卡尔·费休试剂或电解液, 还可在滴定池中加入辅助溶剂以增进样品的溶解, 该方法适用于石油产品。例如采用卡尔·费休容量法测定原油中的水分时, 须使用两种不同的辅助溶剂, 即先在滴定杯中加入 30 mL 甲醇-三氯甲烷-二甲苯(1+1+2)混合

收稿日期: 2015-01-27

作者简介: 王爱萍(1965-), 女, 山东郓城人, 高级工程师, 主要从事标准物质研究、化学分析工作。E-mail: 53wangap@sina.com

溶剂增进原油的溶解,使原油完全溶解后再用卡尔·费休试剂滴定。而采用卡尔·费休库仑法测定样品中的水分时,不仅要选择合适的阳极电解液,还可在阳极电解液中加入辅助溶剂以增进样品的溶解。例如醚油、食用油、烃(C<sub>10</sub>~C<sub>20</sub>)等微溶于甲醇基或乙醇基的样品,可在阳极电解液中加入辛醇或己醇作为辅助溶剂以增进样品的溶解,但最大加入量不可超过 30%;石油、变压器油、硅油、烃(高于 C<sub>20</sub>)等不溶于甲醇基或乙醇基的样品,则在阳极电解液中加入三氯甲烷作为辅助溶剂以增进样品的溶解,但最大加入量不可超过 30%;焦油(沥青质)样品,可使用甲苯<sup>[2]</sup>或二甲苯作为辅助溶剂增进样品的溶解。

## 2 加抑制剂或调节酸度

样品与卡尔·费休试剂发生副反应或样品的酸度不适宜卡尔·费休滴定时,可采取相应的抑制措施,加入适当的抑制剂或调节溶液酸度后再进行水分测定。此方法尽量避免使用卡尔·费休库仑法滴定。

如测定酚类化合物样品时,酚类可被卡尔·费休试剂中的碘所氧化,该氧化反应受溶液酸度的影响,当 pH 为 6 时,萘酚、邻苯二酚、邻甲酚、邻甲氧基苯酚会发生氧化反应。而 pH 小于 5 时,可减少副反应发生,因此需加入水杨酸降低溶液的 pH,且使用卡尔·费休容量法滴定。

测定某些药品类样品时,青霉素中含有的青霉素酸会和卡尔·费休试剂中的碘反应,需要加入水杨酸抑制反应;红霉素 A 应在 pH 6 的条件下测定,否则终点褪色或找不到终点,可加入缓冲溶液调节酸度,使用卡尔·费休容量法滴定<sup>[3]</sup>。

测定强酸、强碱类化合物样品时,因为卡尔·费休法滴定过程最适宜的 pH 为 5~7。强酸性、强碱性会引起副反应,即连续反应,而无终点出现,所以强酸性化合物用咪唑或专用的缓冲剂来中和;强碱性化合物用苯甲酸<sup>[4]</sup>、水杨酸或专用的缓冲剂来中和。而对于含氮化合物的样品,呈弱碱性的可直接滴定,如苯甲酰胺、二甲基甲酰胺等;强碱性化合物则须先中和。

## 3 外部溶解法

外部溶解法是采用一种溶剂或多元溶剂溶解样品,而且这些溶剂不能与卡尔·费休试剂发生反应

干扰测定,然后以卡尔·费休试剂进行直接滴定<sup>[5]</sup>。该法适用于能溶解的固体样品、粘稠物或水分含量较高的样品。外部溶解法所采用的溶剂的水分含量应较小(可预先干燥处理),与样品中水分含量的差别越大越好,样品量与溶剂量要结合溶解性、水分含量综合考虑,操作过程中全密封。

对于不同溶解性的样品,要依据不同样品的极性和溶解性选择溶剂,要求能充分溶解样品且不与卡尔·费休试剂发生反应,并能将水分释放出来。现在,人们常用助溶剂溶解在甲醇中不易溶解的样品,助溶剂可以选择溶解能力强的溶剂,如三氯甲烷、二氯甲烷、*N,N*-二甲酰胺、二甲基亚砷、甲苯、二甲苯等。在多元溶剂的配比中,助溶剂的比例可以和甲醇同比例,也可以适当增加,甲醇体积分数一般不得低于 25%,而助溶剂的最大加入量一般为 1-己醇、甲酰胺的体积分数不超过 50%;三氯甲烷、甲苯、二甲苯的体积分数不超过 70%。多元溶剂的具体配比,视不同样品的溶解性适当调整。通过采用多元溶剂溶解在甲醇中不易溶解的样品,扩大了卡尔·费休法测定水分的应用范围。例如三氯甲烷是脂肪和胶黏剂的良好溶剂;甲酰胺可改善极性物质的溶解性,与甲醇混合用于蛋白质、碳水化合物和无机盐等不溶或微溶的化合物中水分的测定。

外部溶解法也适用于食品类样品中水分的测定。食品中的天然化合物不溶于醇类试剂,要测定其中的水分含量,需加入助溶剂增加溶解性。如用正癸醇-*N,N*-二甲酰胺-甲醇(8+2+1)混合溶剂溶解奶酪、香肠、鸡精等样品,可以准确测定样品中水分;采用 *N,N*-二甲酰胺-甲醇(1+1)混合溶剂溶解糖果类样品,可以得到满意的测量结果。

药品中微量水分的测定,国家药典通常采用外部溶解法,常见的溶剂有甲醇、乙醇、二甲基亚砷、*N,N*-二甲酰胺、吡啶、甲酰胺、吡啶-乙二醇(8+2)混合溶剂、三氯甲烷-甲醇(1+1)混合溶剂,还有一些缓冲溶液等。

## 4 外部萃取法

外部萃取法是采用已知水分含量的溶剂萃取样品中的水分,然后再用卡尔·费休试剂滴定分离出来的水分。所选用的溶剂其水分含量应较小(可预先干燥处理),与样品中水分含量的差别越大越好,样品量与溶剂量要结合溶解性、水分含量综合考虑,操作过程中全密封。外部萃取法适用于难溶或不溶

于卡尔·费休试剂的固体样品,为了使样品中的水分萃取完全,首先将样品进行粉碎处理,以保证水分能更迅速有效地释放。样品粒度以约 0.425 mm 为宜,最好采用粉碎机,防止样品中的水分损失。萃取时可加热或振荡,超声浴时可配合加热或使用均质器,一般在高温下可加速样品中水分的萃取。

这种萃取技术适合于测定坚实的、颗粒状的高分子聚合物本体(如塑料<sup>[6-7]</sup>)中的水分,这些高分子聚合物一般难溶于卡尔·费休试剂,在甲醇中溶解性较差或完全不溶,如果采用直接滴定法只能测定出吸附于表面的水分,而难以准确测定出材料的总水分含量,从而会导致很大的测量误差。通常采用甲醇(或与其它助溶剂组成混合溶剂)将试样回流萃取,冷却到室温后,再用卡尔·费休试剂滴定甲醇或混合溶剂中的水分。在测定聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰胺、聚碳酸酯和聚烯烃中的水分时,选用甲醇或甲醇-乙二醇(1+1)混合液作吸收液回流萃取其水分后进行滴定。

外部萃取法也常用于处理食品类样品。食品类样品一般采用均质器处理样品(如蔬菜、肉类、蛋类、水果),将粉碎的样品煮沸回流萃取后,在 40 ℃ 或 50 ℃ 下滴定(蔬菜类);而杏仁、胡椒、咖喱等样品则采用甲酰胺、甲醇以一定比例配制成混合溶剂萃取后滴定。

## 5 机械处理法

对于固体化合物样品的测定,只要化合物与卡尔·费休试剂互溶又不干扰滴定,一般采用卡尔·费休容量法可直接测定其水分,固体化合物粒度以约 0.425 mm 为宜,最好用粉碎机而不要研磨,实验室研磨机最好带冷却系统,防止化合物中的水分损失。

对于极易吸水的药品,如果按正常方式取样称量,然后加入溶剂溶解、滴定,样品处理过程必然接触空气,将会造成测定结果偏高。为了避免此类药品的吸水,称量样品时,要在手套箱内采用氮气或者氩气保护,将样品称至色谱样品瓶中,然后通过样品瓶的胶垫注入溶剂(加入量视样品溶解性而定),再用卡尔·费休水分测定仪测定溶液水分,扣除溶剂空白的水分即可(空白溶剂的水分最好先用分子筛干燥处理,使其水分含量小于 0.01%)。采用此处理方法可保证易吸潮药品中水分测定结果的准确可靠。

## 6 联用干燥炉法

随着卡尔·费休水分测定仪分析技术的发展,现在卡尔·费休水分测定仪可外置加热炉即联用干燥炉法,其原理为样品在干燥炉内加热,使其水分在高温下蒸发释放,蒸发出来的水分由干燥载气(氮气)推送入卡尔·费休水分测定仪进行测定。该方法的优点是避免了繁琐的样品处理过程,适用于在高温下才能释放出水分的样品、在常规卡尔·费休试剂中不溶解的样品、与卡尔·费休试剂发生副反应无法抑制的样品、水分释放缓慢的样品、在滴定容器中产生问题的样品(如纤维或黏性物质)。联用干燥炉法要保证样品在高温下不会分解或释放出与卡尔·费休试剂发生反应的化学物质。联用干燥炉法可自动完成水分的测定,重复性好,准确度高。采用干燥炉法的样品颗粒应尽量细小,样品需平铺,使其水分完全蒸发释放,试样量可根据样品的水分含量而定。该法常用于塑料、橡胶添加剂、氧化性无机盐、机油、发动机油及润滑油等样品中水分的测定。

采用联用干燥炉法测定塑料<sup>[7-8]</sup>等高分子聚合物时,可根据样品的热分解温度选择合适的干燥温度和干燥时间。若温度太低,塑料中的水分蒸发不完全;温度太高,由于降解反应,又会产生水分,使测定结果偏高。此法的优点是不需要将塑料粒溶解至试剂中,避免了传统方法繁琐的样品处理过程,具有操作简便、安全性强、重复性好、准确度高的优点,现已广泛应用于测定聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚酰胺、聚碳酸酯、聚烯烃、聚苯乙烯等高分子聚合物中的水分。

机油、发动机油、润滑油等油品中所含添加剂会和甲醇或碘发生反应<sup>[9]</sup>,石蜡在 50 ℃ 仅溶解于混合溶剂中,因此此类石油产品宜采用联用干燥炉法测定其水分。

许多橡胶添加剂<sup>[10]</sup>以及氧化性无机盐与卡尔·费休试剂发生副反应,该类化合物宜采用联用干燥炉法。如果联用干燥炉法又出现与卡尔·费休试剂发生副反应的情况,表明样品中的水分未能完全蒸发,可以调高炉温、延长蒸发时间,或改进样品前处理方法。

## 7 结语

近年来,随着卡尔·费休法分析技术的不断发展和完善,卡尔·费休法分析技术的应用范围逐渐

扩大。针对特殊样品的前处理技术推动了卡尔·费休法分析技术的发展和运用,成为进一步扩大卡尔·费休法应用范围的关键。因此,开发更简便、快速、准确的复杂样品中水分测定的前处理技术,将成为检测工作者的重要研究内容。

**参考文献:**

[1] 李玉忠. 物性分析仪器[M]. 北京:化学出版社, 2005: 9-20.  
 [2] GB/T 11146-2009 原油水含量测定 卡尔·费休库仑滴定法[S].  
 [3] 中华人民共和国药典委员会. 中华人民共和国药典(2010年版二部)[M]. 北京:中国医药科技出版社, 2010:附录 60.  
 [4] 王爱萍,毛如增,梁秀丽,等. 卡尔·费休库仑滴定法测定叔丁醇钾中的游离碱[J]. 化学分析计量, 2008, 17(5):36-38.

[5] 陈南勋,于明,蒋文均,等. 理化分析指南(高聚物材料分析技术分册)[M]. 北京:国防工业出版社, 1988: 105-107.  
 [6] GB/T 12006.2-2009 塑料 聚酰胺 第2部分:含水量测定[S].  
 [7] ISO 15512-2014 Plastics-determination of water content[S].  
 [8] ASTM D 6869-03(2011) Standard test method for coulometric and volumetric determination of moisture in plastics using the Karl Fischer reaction (the reaction of iodine with water)[S].  
 [9] ASTM D 6304-2007 Standard test method for determination of water in petroleum products, lubricating oils, and additives by coulometric Karl Fischer titration[S].  
 [10] ASTM D 5460-2002(2006) Standard test method for rubber compounding materials water in rubber additives[S].



## 牛津仪器推出针对中国市场的台式直读光谱新产品

牛津仪器在第十六届北京分析测试学术报告会及展览会(BCEIA 2015)上隆重推出了新一代光电直读光谱新产品——FOUNDRY-MASTER Smart。

牛津仪器拥有近 20 年的直读光谱仪生产经验,现有落地式、台式、便携式及移动式的全系列直读光谱产品。为了更好地满足不同用户的需求,近年来牛津仪器先后推出了多款新产品。2013 年推出了专为中国中小型铸造企业量身定制的桌面式全谱火花直读光谱仪 FOUNDRY-MASTER Xline, 2014 年推出了仪器自身质量只有 15 kg 的便携式金属分析仪 PMI-MASTER Smart。

此次牛津仪器推出的 FOUNDRY-MASTER Smart 直读光谱新品是一款台式直读光谱仪,它的体积非常小,只有 415 mm×665 mm,是常规台式直读光谱仪的 1/4,质量只有 35 kg,占地面积只有 0.276 m<sup>2</sup>,运输和安装都非常方便。

另外,FOUNDRY-MASTER Smart 拥有开放式的火花台,适合复杂的形状不规则的样品。它的日常功能操控非常简单,开启和检测速度都非常快。其分析结果形式多样化,包括成分、牌号、含量和统计数据等。分析结果可以自动储存、打印、传输到远程设备,超出校准范围或材料规格会有明显的标记。

同时 FOUNDRY-MASTER Smart 对来自 63 个国家超过 20 万种材料和标准片提供 600 多万个牌号记录,并且用户只需几个按钮就能更新设备上的牌号库,因此使得用户无需花时间专门查找校准和牌号目录。

当前从对废旧金属进行痕量元素分析、来料检测、再到铸造过程中的质量控制和成品检测等,每一个环节都离不开金属材料分析,无缝质量控制对任何金属加工都至关重要。FOUNDRY-MASTER Smart 能够为金属加工行业寻求高性价比和可靠金属分析的人员能供理想的解决方案。