

影响卡尔-费休(Karl-Fisher)滴定法测水精度的几个因素

方建安

(中科院南京土壤研究所 南京 210008)

一. 引言

1935年卡尔-费休(Karl-Fisher)首先提出了一种利用容量分析测定水的方法,即通常的卡尔-费休法,它是利用碘氧化二氧化硫时需要定量的水的原理测定液体、固体和气体样法中的含水量。被许多国家定为标准分析方法,用来校正其它分析方法和测量仪器。因此用Karl-Fisher法测定水份含量对控制生产过程和产品质量有很好的效果。我们研制和生产的《FJA-1型常规分析仪器工作站》中的微机控制的卡尔-费休自动滴定仪的软件是根据国家标准GB/T13753-92编制而成的,它具有测定精度高,软件功能多,显示、打印和储存测定结果与曲线,分析者可修改各种参数等特点。但测定的结果正确与否是由多种因素决定的,除了有一个好的测定仪器外,同时考虑其它各方面的因素,才能得到可靠、正确的数据。现综合有关文献和作者的经验,把有关问题叙述如下,供有关分析者参考。

二. 有关问题

(一). 应用范围

Karl-Fisher滴定法可适用于多种有机和无机物中含水的测定。由于各种化合物性质的差异,可分为能直接进行测定和不能直接进行测定两类。可以直接测定的主要有机和无机化合物如表1所示。

表1 无干扰的有机和无机化合物

化合物种类	举	例
1. 无机化合物		
(1). 有机酸盐	$\text{Na}(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, $\text{Ba}(\text{OOCCH}_3)_2$, $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{VO}_2(\text{OOCCH}_3)_2$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6$	
(2). 无机酸盐	NH_4PO_4 , CaCl_2 , NaHSO_4 , Na_2SO_4 , KF , NH_4NO_3 , MgSO_4 , Na_2SO_4 , KSCN , FeSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{KSO}_4$, CaHPO_4 , NaI , CaCO_3 , FeF_3 , $\text{VO}_2(\text{NO}_3)_2$	
(3). 酸式氧化物	SiO_2 , Al_2O_3	
(4). 无机酸和酸酐	SO_2 , HI , HF , HNO_3 , HCN , H_2SO_4 , HSO_3 , NH_2	
2. 有机化合物		
(1). 酸	羧酸, 羧基酸, 氨基酸, 磺酸	
(2). 醇	一元醇, 多元醇, 酚	
(3). 酯	羧酸酯, 正酸酯, 氨基甲酸酯内酯, 无机酸酯	
(4). 稳定的羟基化合物	糖, 甲醛, 二苯基乙二酮, 二苯乙醇酮, 二氯乙醛	
(5). 缩醛, 醚	缩甲醛, 二乙醚	
(6). 烃	饱和与不饱和脂族和芳香族化合物	
(7). 酸酐和酰卤	乙酸酐, 苯甲酰氯	
(8). 卤化物	卤代烷	
(9). 过氧化物	过氧化氢, 二烷基过氧化物	
(10). 含氮化合物	胺, 胍, 腈	
(11). 含硫化合物	硫化物, 硫氰酸盐, 硫醚, 磺原酸盐, 二硫化氨基甲酸酯	

不能直接测定的主要有机和无机化合物如表2所示。

表2 有干扰的有机和无机化合物

化合物种类	干扰性质
-------	------

1. 无机化合物	
(1). 金属氢氧化物及氧化物	与费休试剂定量反应
(2). 碳酸盐及酸式碳酸盐	同上
(3). 醋酸铅, 碱式氨	反应不完全
(4). 硼酸及氧化物	与碘反应
(5). 铬酸及重铬酸	非定量反应
(6). 钴氨络合物	同上
(7). 铜的氯化物及硫酸盐	被HI定量还原
(8). 氯化铁	与费休试剂定量反应
(9). 硫化氢及硫化钠	反应不确定
(10). 羟胺	与费休试剂部分反应
(11). 磷钼酸	反应不完全
(12). 甲基硅烷醇 ($R_3 SiOH$)	与费休试剂定量反应
(13). 硫代硫酸盐	同上
(14). 二氯化锡	同上
(15). 二氯化氧锆	反应不完全
2. 有机化合物	
(1). 活泼羰基化合物	形成缩醛
(2). 过氧化物	与试剂中的 SO_2 反应
(3). 抗坏血酸	被碘定量氧化
(4). 硫醇	同上
(5). 醌	被HI定量还原
(6). 二酰基过氧化物	被HI还原
(7). Dimethylol Lnred	凝聚

从上述表格中可以得出以下几点意见:

1. 卡尔费休测水法适用于许多无机化合物和有机化合物中含水量的测定。
2. 由于化合物性质的差异, 可分为能直接进行测定和不能直接进行测定两类。因此要求分析工作者在测定某种化合物中的水时, 首先考虑它属于那一类, 如果是后者, 而又采用直接测定, 则将产生很大的测定误差或根本无法进行测定。
3. 如果要对不能进行直接测定的化合物中的水进行测定时, 必须采用合适的方法消除各种干扰因素, 达到正确测定的目的。

(二). 仪器的标定物质

卡尔费休滴定仪通常用甲醇-水标准溶液, 含水酒石钠, 蒸馏水, 含饱和水甲苯等类物质作为标准对方法的可靠性进行校验。含水酒石酸钠是一种常用的含水标准物质, 理论含水量为15.66%, 在105℃加热失重为15.65±0.02%, 长期暴露于湿度为20~70%的空气中, 增重为0.01~0.09%。用含饱和水的甲苯和纯水的标定结果也是满意的。当然, 最简单还是用甲醇-水标准溶液。

(三). 取样与取样量

在做分析取样时应尽量取混合均匀后的代表性样品, 并应观察容器底部游离水分存在的情况。在用注射器抽取试样时, 抽取速度不能太快, 否则有可能空气进入注射器形成气泡, 造成进样误差。在分析前如果发现试样与容器有乳浊现象, 或瓶壁有微小水珠析出时, 则必须用乙二醇抽提法进行分析。具体方法如下:

将预先干燥的细口瓶中加入三分之一试样加盖密闭, 在工业分析天平上称准至0.1克, 然后称入2至3倍于重量的乙二醇用力摇动15分钟, 静止分层后, 用注射器通过试样层吸取0.25~1.0mL乙二醇, 测定其含水量, 同时也测定乙二醇的原始水含量。分析完毕后将瓶中试样倒掉, 洗净烘干, 在天平上称准至0.1克, 根据上述三次称量之差, 求出试样和乙二醇的重量, 就可求出

试样的含水量。

在进样前首先用待分析试液清洗注射器5~7次,然后根据试样含水量的多少决定取样量大小,通常按表3规定的注射器取样量抽取<0.1~5mL试样。

表3 取样量参考数据

试样含水量 (ppm)	取样量 (mL)
0-10	2-5
10-100	1-2
100-1000	0.1-1
>1000	<0.1

从表3中可以看到含水量大的物质取样量小,反之取样量要大,否则将产生较大的测量误差。同时特别要注意进样时注射器中是否存在小气泡,以防产生严重的测量误差。

(四). 测定精度

卡尔费休滴定法测定物质含水量范围很宽从几个ppm到100%,对精度的要求是根据含水量大小决定的。通常要求平行测定两个结果与算术平均的差数不应大于下列数值:

含水量 (ppm)	允许差值
1-10	±1ppm
10-50	算术平均值±10%
>50	算术平均值±5%

在进行分析时,取两次测定结果的算术平均值作为分析结果。

(五). 影响测定精度的几个原因

除了上述测定样品的性质,测定的方法,标定物质的选用,取样方法和进样量的大小影响测定精度外,还必须注意以下几个问题,才能保证测定精度。

1. 由于卡尔费休滴定试剂很容易吸收水分,因此要求滴定剂发送系统的滴定管和滴定池(测量池)等采取较好的密封系统。否则由于吸湿现象造成终点长时间的不稳定和严重的误差。

2. 卡尔费休试剂的滴定度的大小,根据试液含水量的多少来决定。在测定含水量较大的试液时,卡尔费休试剂的滴定度应该选得大一些,这样在保证测定精度(<5%)的前提下,可以加快测定速度。但在测定试液含水量较小时,卡尔费休试剂的滴定度就应该选得小一些和滴定管的最小读数小一些,否则将产生较大的测定误差。如果滴定管的最小读数为0.01mL,卡尔费休试剂的滴定度为2.5mg/mL,则试剂一滴误差将产生0.025mg(25ppm)的测量误差。如果试剂的滴定度1.00mg/mL,则试剂一点误差将产生0.015mg(15ppm)的测量误差。

3. 卡尔费休滴定法测定水的终点判别方有:(1).依靠人的视觉观察溶液颜色突变的目视法;(2).依靠观察电流表偏转突变至一定值并稳定一段时间如60秒作为滴定终点的永停终点法(硬件滴定);(3).以永停终点法又称为死停终点法(dead stop end-point method)为基础,微机自动控制的软件滴定三种方法。

目视终点法是指示终点最简单一种方法,可以省去滴定仪中的指示系统装置,在常量滴定中可以获得比较满意的测定结果,但在毫克当量以下物质的测定中,这种方法的灵敏度和准确度比较差,一般都采用比较灵敏的电化学方法。第二种与第三种方法都是电化学方法,它有快速、灵敏而且准确度又比较高,易实现自动化等优点,通常可测定各类样品中几个ppm到百分之几十的水分。

4. 滴定试剂的发送头的结构与位置也是滴定误差的一个非常重要的因素。通常要求发送滴定头内径和滴定头要做得很细,目的防止滴定剂的挂滴现象,保证测量精度。在滴定头插入样品溶液中时,滴定头的液界处有可能发生化学反应而影响测定精度。

5. 在滴定时搅拌要均充分且均匀。在滴定粘度较大的样品溶液时更要注意搅拌的充分和一致,包括磁力搅拌器的速度要一致和滴定池中的液面高度大体相同,这样才能得到较好的测定精度。

6. 在进样时,要防止注射器头受外界的污染而影响测定结果,如操作者呼气和擦注射器头时的污染等。同时要防止进样时样品的损失,如注射器头上的挂滴和溅到测量池壁或电极杆上。

7. 卡尔费休试剂瓶进气口要安装干燥器, 以防止试剂吸收空气中的水分而使试剂的滴定度下降造成严重的测定误差。

8. 在进行卡尔费休滴定过程中, 有时会出现借终点现象, 也就是提前到达终点, 造成测定结果偏低。特别在测定低浓度含水量的样品时影响更大, 甚至无法进行测定。这主要是空气中的氧将滴定池中的碘离子氧化为碘, 从而减少了试剂的耗用量。太阳光也会明显地促进氧与碘离子的氧化反应, 对试剂要采取避光措施。另外试剂的组成和操作环境对这个反应的速度有一定的影响。如卡尔费休试剂中二氧化硫过量, 试剂不纯, 配置试剂的含水量过高等都容易发生终点提前现象。

9. 卡尔费休法测水反应中会生成硫酸, 当它的浓度高于0.05%时可能发生逆反应, 影响测定结果。而吡啶能与这个反应所产生的酸化合, 保证化学反应向一个方进行。在滴定测水中, 如果没有甲醇共存时, 则水或其它任何含活泼氢的化合物都能代替甲醇中间化合物发生反应, 这样就会扰乱化学反应的化学计量, 使这个反应对水没有特殊的选择性。因此在测定过程中要注意到试剂和滴定底液中是否有足够的吡啶和甲醇量。

10. 在用卡尔费休法测定试样含水量时, 要注意被测定的试样中是否有能与卡尔费休试剂生成水的物质, 如有这类物质应分别采取相应的措施才能得到满意的结果。如活泼的醛和酮与卡尔费休试剂中的甲醇反应生成缩醛和缩酮与水消耗碘, 使滴定反应无终点。有时在分析含酮样品中水分时, 减少试剂中的甲醇量, 增加吡啶含量, 可以得到满意的结果。但这种方法不适用于含醛类化合物, 曾有人用吡啶作为溶剂减少缩醛形成的比例, 得到了较为可靠的分析结果。金属氧化物和氢氧化物, 也能与HI发生反应生成水, 可用二甲苯共沸蒸馏或汽化携带法来分离提取样品中的水, 然后进行测定。

11. 能被碘还原者, 如硫醇和硫化氢等能被碘还原使水分析结果偏高。可以用烯烃进行加成反应除去。

12. 能将碘化物氧化为碘者, 本身被还原为氢醌。如无机化合物的过氧化物, 铬酸盐, 二价铜和三价铁盐等能产生这样的反应, 使测定产生误差。

13. 一些弱的含氧酸盐, 如碳酸盐, 硼酸盐主要与HI反应生成水干扰测定。而无机酸和酸性氧化物不干扰测定。氮利用卡尔费休试剂直接滴定时会形成碘化氮, 可以在滴定前加过量的醋酸以消除这种干扰。

14. 氯化铁和试剂中包含的活性氯, 如二氯异氰酸盐可以被卡尔费休试剂中的HI所还原, 这种干扰可用吡啶和二氧化硫及甲醇溶液预处理试样加于消除。在四氯化碳中包含大约1%的游离氯异氰酸钾盐, 当含量在0.001%到0.1%范围内, 可通过已用过的甲醇及吡啶, 二氧化硫溶液处理后进行测定。

15. 硅烷醇和卡尔费休试剂也有定量反应, 这种干扰可通过使用高分子醇和吡啶稀释来防止。

从上所述, 利用卡尔费休滴定法测定物质中水分是一种重要而灵敏的化学分析方法, 但除了有一个非常好的测定仪器外, 必须对测定的物质中是否有干扰物质存在, 根据物质中水分的含量确定适当的进样量, 克服各种影响测定精度的因素, 细心操作, 才能得到好的测定结果。

参 考 文 献

1. 张金锐编著, 微库仑分析原理及应用, 石油工业出版社, 1984年
2. 严辉宇编著, 库仑分析, 新时代出版社, 1985年
3. 方惠群, 虞振新, 电化学分析, 原子能出版社, 1984年
4. 方建安, 夏 权, 电化学分析仪器, 东南大学出版社, 1992年
5. 方建安, 方 晖, 杨坤玺, 分析仪器, (1), 43, 1995年