

经验交流

卡氏水分测定仪的工作原理及使用维护

程 泉

(中国石油化工股份有限公司安庆分公司检验中心腈纶化实验室, 安庆, 246001)

摘 要 介绍了卡尔·费歇尔水分测定仪的工作原理,使用方法和维护应注意的事项。

1 前 言

1935年,卡尔·费歇尔提出了用非水溶液试剂测定水分的方法,即 I_2-SO_2 试剂法。这种方法实质上是利用化学反应测定水含量,适用于大部分有机和无机固体、液体化工产品中微量游离水或结晶水的测量。在我国的国家标准中,有很多物质的水含量分析都采用这种方法,有的还将其列为仲裁方法。

另外,随着现代滴定分析的发展,不仅出现了改进的卡氏试剂,而且出现了专用的自动化卡尔·费歇尔水分测定仪,例如瑞士万通公司的 701 KF 型和瑞士梅特勒公司的 DL35 型水分测定仪。

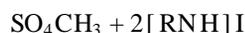
2 工作原理

2.1 滴定反应

含吡啶的卡氏试剂(滴定剂)的反应式如下:



不含吡啶的卡氏试剂(一般式)的反应式:



2.2 滴定剂的加入

传统的方法是通过带旋塞阀的标准移液玻璃管

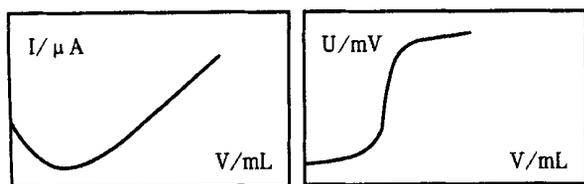
添加滴定剂,速度慢,精度差。现代活塞移液管消除了滞后效应。操作更快速,更精确,机械活塞移液管的分辨率是量筒的 $1/10000$ 或更高。例如,50mL 机械活塞移液管,精度为 $5\mu L$,而一个 50mL 刻度为 1mm 的玻璃滴定管,需要大约 10m 长才能获得同样的分辨率。现代自动滴定仪的加液器大多是采用微处理器控制,马达驱动滴定管的活塞,利用控制器将预设值与实际测量值之间的偏差转变为控制信号,控制仪器自动加液。

微处理器控制的滴定仪可以通过对滴定的预估计,快速准确地完成滴定:在持续加液过程中,接近预设值时加液速率会渐渐降低。在间歇控制范围内,加液量是预先计算好的,当接近滴定终点时,加液速率会越来越慢。

2.3 终点指示

滴定分析的基本条件是,终点稳定,指示信号易于重现。当滴定至预设值时,根据滴定剂的消耗量计算被测物质的含量。仪器指示的滴定终点必须尽可能靠近化学计量反应的等当点,使滴定误差降至最低限度。一般滴定终点的指示是利用某种物理当量与反应物中某一物质的浓度成正比的关系,把化学信号转化为物理当量信号,通过信号的变化,找到滴定终点。但对难以产生确切电位变化的不可逆氧化还原反应,或者滴定时电极响应缓慢,通常不能用电位滴定方式指示终点。在这种情况下,可以采用带电电极指示终点。卡尔·费歇尔水分测定仪就是

通过极化指示电极,用电流法或控制电流电位法指示终点。到达滴定终点前,滴定池内存在水分,无可逆电对;达到终点时,池内形成可逆电对(I_2/I^-),使电流或电位信号突然变化。这种滴定过程很容易实现自动化。图1是两种卡尔·费歇尔水分测定仪终点指示方法的特征曲线。



(a) 电流法
在固定的直流或交流
下测定电流 $I = f(V)$

(b) 伏安法
在固定的直流或交流
下测定电位 $U = f(V)$

图1 两种终点指示方法的特征曲线

3 标准配置与工作程序

自动滴定仪操作快速、可靠,分析结果精确,等当点测量灵敏,分析过程无需人工监督,能确保分析结果不会有计算上的错误;同时通过在线传输可以实现实验室数据的系统管理。

数字式微处理器控制的滴定仪可以提供不同的滴定模式,并且可以提供附带功能。如识别和计算终点;结果输出打印;储存滴定方法和特定样品数据;保存用户特定方法。现代化滴定仪的标准配置如图2所示。

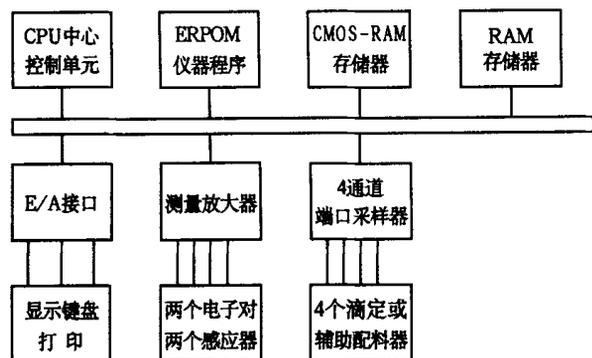


图2 滴定仪的标准配置框图

卡尔·费歇尔水分自动滴定仪的一般工作程序与手工滴定大致相仿。在仪器正确安装且嵌入电极的情况下,用KF试剂充填交换装置,将溶剂加入滴定池,启动仪器。仪器首先自动滴定滴定池内的水分(相当于空白滴定);在滴定至滴定池内无水后,仪

器提示注入样品,随后开始样品滴定。滴定结束后自动输出样品水分含量,同时自动充填滴定管,仪器又回到备用状态。以上过程如图3所示。

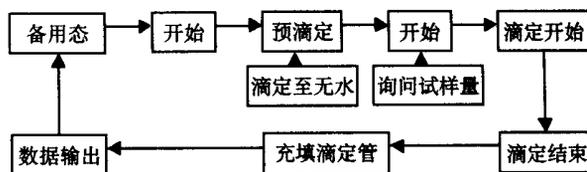


图3 滴定仪工作程序框图

4 技术参数和应用范围

衡量卡尔·费歇尔水分测定仪性能的技术参数很多,其中主要参数为仪器的分辨率、测量范围、终点判断方式。表1列出瑞士701F型和DL35型两种水分滴定仪的技术参数。

表1 两种水分滴定仪的技术参数

仪器	终点指示 (mV)	测量范围	分辨率	测定时间	结果单位	滴定管分辨率
701KF	0~2000	10×10^{-6} ~100%	1(mV)	30s~数 min	% , $\times 10^{-6}$, g, mg/mL 等	1/10000 管体积
DL35	0~2000	10×10^{-6} ~100%	0.1μg	约1~3min	% , mg, $\times 10^{-6}$	1/10000 管体积

卡尔·费歇尔水分测定仪能应用于众多的领域,在医药、石油化工、食品、电力等行业都有着广泛的应用。应用领域见表2。

表2 水分滴定仪的应用领域

应用领域	测量物质举例
制药	活性物质,片剂,药膏,药油,栓剂
矿油产品	汽油,发动机油,原油,脂肪,石蜡,柴油
溶剂	丙酮,乙酸,甲苯,环己烷,乙醚,乙醇,DMF
洗涤剂	洗衣粉,清洁剂,香皂,柔软剂
化妆品	香波,日霜,唇膏,牙膏
食品	粗糖,蜂蜜,黄油,奶粉,面条,芥末,可可粉
有机物	苯酚,苯酰胺,苯胺,萘,尿素
无机物	氯化钙,磷酸,氯化钠
塑料	聚乙烯,聚酰胺,聚苯烯,环氧树脂,PVC

5 标定及使用

5.1 仪器标定

卡尔·费歇尔试剂组成复杂,容易引起副反应,而且对水的敏感性高,极易和本身含有的水及空气

中的水发生作用,使试剂的滴定度不断下降。所以必须经常对卡尔·费歇尔试剂的滴定度进行标定。标定可以使用纯水、已知含水量的标准液体或二水酒石酸钠等物质。标定后的滴定剂浓度(H_2O mg/mL)存入仪器内存,作为以后测定时计算的依据。滴定剂浓度计算公式为:

$$F = W / (V_1 - V_0)$$

式中 W ——标准物的进样量
 V_1 ——标准物消耗滴定剂的体积
 V_0 ——空白消耗滴定剂的体积
 F ——滴定剂的滴定度

5.2 分析测试

待仪器处于备用状态时,在滴定池中加入试样,并根据仪器提示输入试样重量,数分钟后仪器将自动给出结果,含水量的计算公式为:

$$\text{水} = (V - V_0) \times F / W$$

式中 V ——试样消耗滴定剂的体积
 V_0 ——空白消耗滴定剂的体积
 W ——试样的重量

6 维护注意事项

(1)大多数仪器采用一支极化双铂电极测量电压。在使用一段时间后,某些卡尔·费歇尔试剂和样品将使电极响应失效,终点识别延迟,以至终点颜色变成棕色而不是黄色,此时就必须对电极进行清洗。清洗时一般将电极置入有去离子水或乙醇的超声波清洗槽中清洗几分钟;或放在铬酸中清洗 60s,然后再用去离子水或乙醇清洗(使用前干燥)。表 3 列出

了污染物类型及其清洗方法。

表 3 污染物清洗方法

污染物种类	清洗剂
脂肪 油品	氯仿和甲苯的混和物
极性物质	二甲基甲酰胺
盐类 糖类	甲酰胺
树脂高分子物质	酒精 丙酮 乙醚
颜料类物质	稀漂白液

(2)在一般情况下,仪器的漂移值为每分钟几微升(指为了保持滴定池是干的,单位时间内所消耗的卡尔·费歇尔试剂量;该试剂一方面用来滴定滴定池的水分,另一方面补偿缓慢的副反应引起的碘的消耗)。如果漂移值变大,则必须检查仪器的密封性或考虑再生分子筛。再生时将分子筛放入 160 ~ 300 的干燥炉中干燥至少 24h。对安装在废水瓶上的分子筛因含有水和二氧化硫,故再生前还须用蒸馏水清洗。

(3)滴定管用乙醇溶液清洗。不可将滴定管放在温度高于 40 的地方。连接用的 O 形圈和橡胶垫不可放入有机溶剂。

(4)仪器内部有自检系统,如果仪器出现故障,会给出相应的故障信号。用户只要对照仪器说明书,就可了解故障原因,并有针对性地加以排除。

(5)仪器必须放在干燥清洁的环境中,并安排专人保管;如果长期不用,必须将仪器内的所有试剂抽出,并将所有管子清洗干净,风干保存。

收稿日期:2002-09-09

·书讯·

药 物 分 析

盛龙生 何丽一等编著 16 开 1000 千字 625 页 2003 年 5 月出版

本书主要介绍了气相色谱法、平面色谱法、高效液相色谱法、电泳法、分光光度法、核磁共振光谱法和质谱法等现代分析测试技术,着重介绍了现代分析测试技术在化学合成药物、中药、生物技术药物、药物代谢等领域中的应用,并结合典型应用实例,讨论了分析方法的建立和验证,本书注重内容的实用性和先进性,针对每种分析方法,详细讲解了基本原理、仪器与试剂、分析条件、技术参数、分析步骤、数据处理、结果讨论等。

读者对象:药品分析和药品结构确证的技术人员,高等院校医药专业师生。