

用无吡啶的卡尔费休试剂的微库仑法 测定微量水分

李玉书¹ 李晓东² 余忠波²

(1. 洛阳石化设计研究院; 2. 洛阳高新开发区双阳仪器有限公司; 3. 抚顺石油学院)

摘要 本文描述微库仑滴定测定微量水分的方法。它使用较稳定的电位法取代电流法指示终点;用微库仑滴定取代恒库仑滴定;用无吡啶的卡尔费休试剂代替含吡啶的卡尔费休试剂做电解液;用小滴定池代替大的滴定池,从而使微水测定方法提高到一个全新的水平。

关键词: 卡尔费休试剂 库仑滴定 微水测定

1 前言

分析各种样品中微量水分,过去通常采用卡尔费休容量滴定。这种方法,因为外界环境中的水分对结果影响很大,标定溶液很麻烦,而且灵敏度又很低。近年来用卡尔费休试剂作电解液的库仑法测定水分克服了上述缺点,从而迅速得到推广,已有不少有关的标准方法^[1-5]。

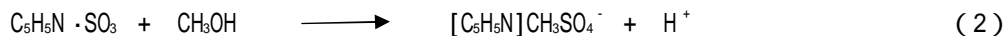
在目前的这些标准方法中,都是采用含吡啶的卡尔费休试剂作为电解液,因吡啶臭味太大,毒性太强,非常有必要用无臭、无毒的试剂来取代吡啶制作卡尔费休试剂,这对保证操作人员的身体健康是很有意义的。本文只描述用无臭无味的卡尔费休试剂作电解液的微库仑滴定测定微量水分的方法。并建议有关标准中不使用吡啶制作的卡尔费休试剂。

为了提高方法的稳定性和方法的灵敏度,节约卡尔费休试剂,改用微库仑滴定代替恒库仑滴定。用电位法取代电流法指示终点;用具有特效砂芯代替离子膜的小滴定池代替大的滴定池,使整个分析方法提高到一个全新的水平。

2 基本原理

含吡啶的卡尔费休试剂是由吡啶、甲醇、碘和二氧化硫组成,它们和水的反应机理如

(1)和(2)式:



本文所说的新卡尔费休试剂,就是用无臭无味的有机弱碱代替吡啶。按基本相同的制作工艺生产的,它的反应机理完全相似。

在卡尔费休库仑滴定中,把卡尔费休试剂作为电解液,并先用水消耗多余的碘,使之到达终点。当样品加入后,通过电解产生碘,让指示信号重回到终点,根据电解消耗的电量,按法拉第定律就可计算出样品中的水含量。

作者简介:李玉书 男 1937年10月出生,高级工程师,长期从事分析仪器和分析方法的研究。研究成果曾获一项国家级创造发明奖、两项部级创造发明奖和多项发明专利。

作者联系电话:0379-65186180 电子信箱:LYSYQ@126.COM

3 实验部分

3.1 仪器：LC-4 通用微机库仑仪^[6]（洛阳高新开发区双阳仪器有限公司生产）

3.2 卡尔费休试剂：（洛阳高新开发区双阳仪器有限公司生产）

3.3 水标样的配制：

在一定量的无水甲醇中，加入不同量的水。配置不同含水的标样，标样中含水量应加上甲醇的含水量。

3.4 实验方法：

3.4.1 电解池的选择：首先用含有特制砂芯代替离子膜的滴定池。有效的避免了膜的渗漏和破损，结构如图 1 所示。

水滴定池具有一个电位信号不变的参比电极和一个有两根铂丝组成的指示电极，可以进行电位法和电流法指示终点的对比实验。为了产生定量的碘，还有一对电解电极。

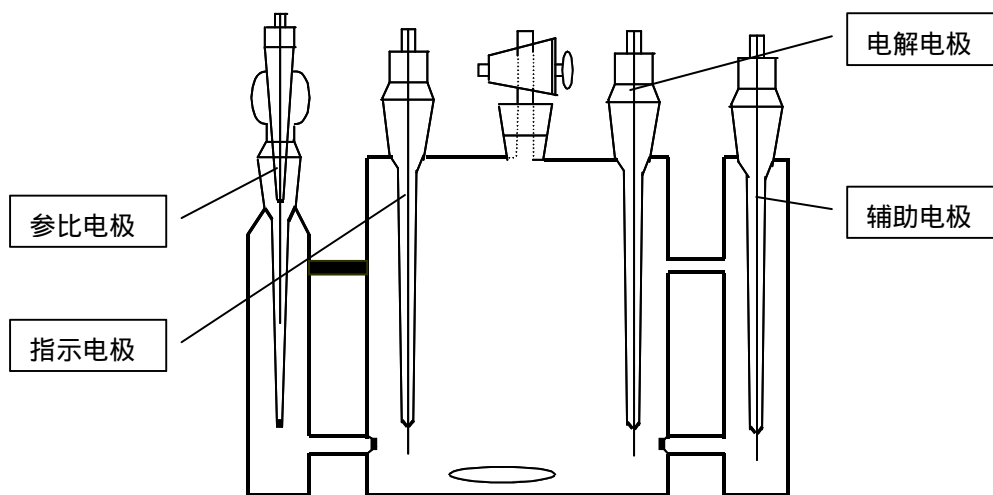


图 1、滴定池示意图

3.4.2 准确度测定：

用配置的含水标样按正常操作测定其含量，并与标称值比较，计算它的标准误差。

3.4.3 实际样品分析和最低检测下限。

选择有代表性的一些样品，进行测定，计算出相对偏差，确定其精度和检测下限。

4 结果和讨论

4.1 电位法和电流法的对比结果：

在双铂电极上，按图 1 线路加 200mV 电压并调至较大的信号为终点，按一般操作测定基线的稳定情况，然后加一定的含水甲醇观察最大变化信号值。再与电位法指示终点时基线和最大信号变化值比较，根据信号/噪音来判断哪一种指示终点好。实验典型结果如图 2 所示。电位法的信号/噪音比电流法大 5 倍以上。

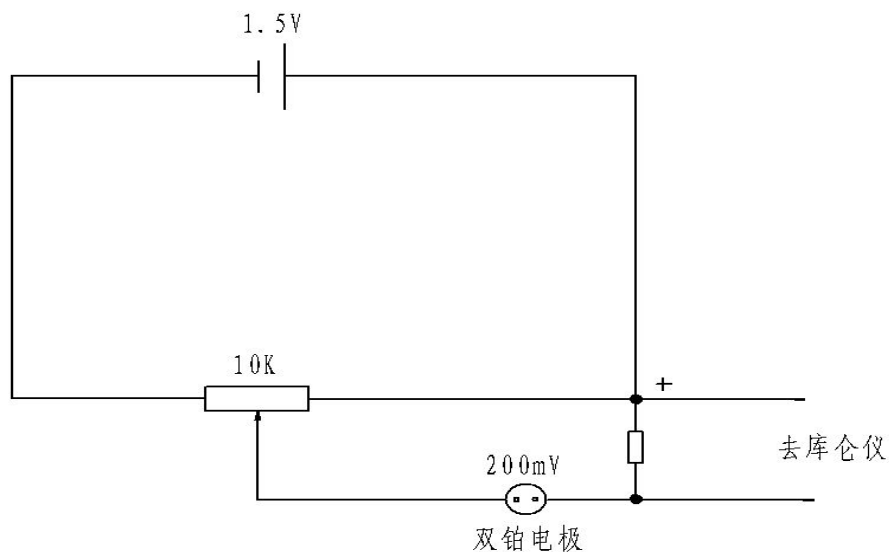


图 2 电流指示附加电路

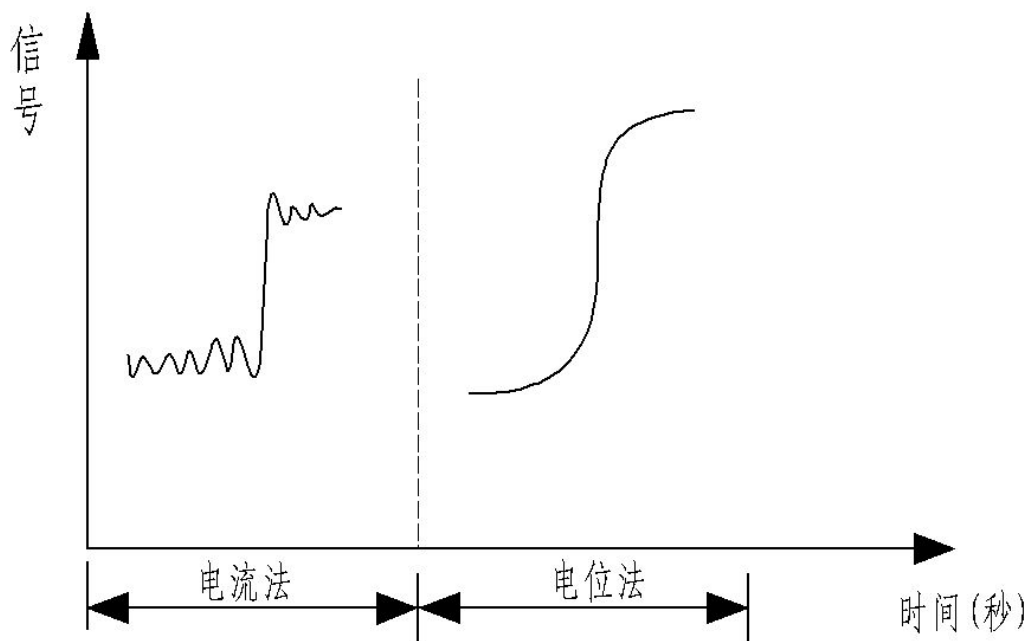


图 3 电流法和电位法 信号/噪音示意图

4.2 滴定池大小的选择：

到目前为止国内外很多用库仑法测定微量水分的滴定池体积都比较大，每次通常要装 100ml 以上电解液，有的生产厂家声称滴定池体积大，换一次电解液作的样品多，其实这种说法是不科学的。因为电解液多的滴定池，要想产生同样大小的信号，必然加入的样品量大，即换一次电解液做样品的数量是一样的，而小的滴定池消耗试剂少。当然太小了，操作也不方便。

我们选用 50mm 左右的滴定池，每次加电解液 30ml 左右，对于分析润滑油这样的样品，均可做 100 次以上。浮在上面的样品，取出以后，还可继续进样。

4.3 方法准确度：

配制 4 个含水甲醇标样，每次进样 10ul，扣除甲醇空白后，结果列于表 1。数据表明相对误差均在 ± 2% 以内。

表 1 测定标样结果

样品编号	理论结果 (*10-6)	测得的结果 (*10-6)	平均值 (*10-6)	相对误差 (%)
1	10000	9971, 9970, 9962, 9984, 10021	9982	-0.18
2	14934	14950, 14850, 14851, 14849, 14899	14890	-0.29
3	29438	29855, 29940, 29850, 29870, 29882	29881	+1.5
4	45080	46737, 46641, 45734, 47748, 47237	46827	+0.25

4.4 方法的精确度和检测下限

测定了几种样品中的微量水分，并计算它们的精确度。结果列于表 2，表明其相对偏差均在 5% 以内，完全满足各种样品中水分的测定。

没有找到水分含量很低的样品，但从允许的最大进样体积 5 毫升和水产生的信号来判断，最低检测下限可小于 1×10^{-6} 。

表 2 样品测量结果

样品名称	测量值 (*10-6)	平均值 (*10-6)	相对标准偏差 (%)	备注
荆航	93.6, 90.6, 97.6 92.1, 87.7	92.3	样品	进样 250ul
小厂催汽	145, 139, 133, 142, 149	142	4.2	
甲苯	196, 200, 201, 195, 186	196	3.0	
南阳催汽	1268, 1214, 1207, 1274, 1235	1240	2.4	进样 20ul
无水甲醇	803, 773, 745, 752, 764	751	3.5	进样 20ul
水城钢铁轧 钢润滑油	1417, 1416, 1416, 1410, 138 3, 1445, 1385, 1443, 1443, 1 433	1433	1.6	

4.5 测定气体中水分的方法：

气体中水分的测定(比如天然气中水分的测定)最好在线进行，滴定池除了有进样口外，还有出气口。出口应装有干燥管，以防止外界水份进入滴定池。进气管上面应装有三通考克，

不进样时将气体通到滴定池外,进样时,气体以每分钟 200ml 左右的速度通入滴定池电解液中,并通过干燥管后的气体计量装置测量它的进样体积。通过测温传感器准确测量气体温度。因为进样体积通常小于 1 升,所以一般的玻璃定量管就能满足要求。

4.6 测定铜管中水分的方法:

测定铜管中的水分是用干燥的氮气加热到大于 120 时,通过铜管,将水分吹至滴定池中就可准确测定。滴定池出口不需接计量装置。目前,用作蒸发器的铜管中的水分就是这样测定的。

4.7 原油水含量测定:该方法已成功用来测定原油水含量,因操作差别较大,已另文发表^[7]。

5 结论

- 1、电位法指示终点的微库仑测定微量水分比过去的电流法指示终点信噪比大于 5 倍,基线稳定,产生信号大。
- 2、无吡啶卡尔费休试剂比过去的含吡啶卡尔费休试剂,不但无臭无味,而且和水的反应速度快、信号也大。
- 3、用微库仑法测定微量水分比卡尔费休容量法操作简单,不需要标定溶液,外界水份不影响,特别节省试剂,对于样品量较多的用户,节省的试剂费远比购置仪器费高。
- 4、用微库仑滴定比恒库仑滴定测定水分灵敏度高、试剂用量少,操作更方便。
- 5、用具有特效砂芯代替离子膜的小滴定池代替大的滴定池,节省试剂,不需更换离子膜,也不担心离子膜破损。

参考文献:

- 1、GB/T 18619.1-2002 天然气中水含量的测定 卡尔费休-微库仑法 标准
- 2、GB/T 7600-1987 运行中变压器油水分含量测定法(库仑法) 标准
- 3、SH/T 0246-1992 轻质石油产品中水含量测定法(电量法) 标准
- 4、SH/T 0255-1992 添加剂和含添加剂润滑油水分测定法(电量法) 标准
- 5、GB/T 5074-1985 焦化产品水分含量的微库仑测定方法
- 6、LC-4 通用微库仑仪的研制。分析仪器, 2008[6]: 5-9
- 7、LC-4 原油水含量测定仪的研制。分析仪器, 2009[5]: 13-16

Determination of The water content by microcoulometric titrate. Li YuShu¹, Yu ZhongBo², (1.Luoyang Petrochemical Design Research institute; 2. Fushun Petroleum Institute;)

This paper describes by microcoulometric titrate Determination of the water content. It uses a more stable potential to replace current instructed the end point; replaced by microcoulometric titration constant current titration; pyridine-free Karl Fischer reagent instead of pyridine Karl Fischer reagents do electrolyte; titration with small pool instead of the big titration Pool, so that micro-determination of water to a new level.