

技巧和提示
成功的水分测量

卡尔费休水分仪

卡尔费休水分测量 测量要点和故障排除

编者前言

石油产品、药品或食品中通常不希望含有过多水分。水分含量过高会减短大米的保质期，增加药品的加工难度，或导致塑料产品的质量问题的。因此，不同材料在生产过程和质量控制中的水含量的测定是至关重要的。

测定水含量的化学方法包括在水和合适的试剂之间发生化学反应。反应过程中转化的水量由试剂的消耗量测定。基于这一原则的最著名的方法是卡尔费休滴定法。这种定量分析技术的主要优点是

- 对水的高度选择性
- 测量范围广
- 分析时间短
- 准确性和可重复性
- 直接性，如不需要额外的参考方法

梅特勒托利多为您提供通过卡尔费休尔滴定法成功测定水含量的完整解决方案，还包括自动取样器和专用配件可用于无人值守的大量样品分析。详细信息可参考 [Volumetric and Coulometric Karl Fischer Titrators – For Accurate and Precise Water Determinations \(mt.com\)](http://www.mt.com)。

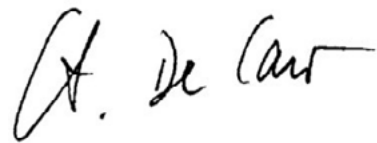
本指南涵盖了在进行卡尔费休滴定时需要考虑的最关键因素。除了简单的概述外，本指南将重点介绍三个部分：

- **成功KF滴定的四个关键问题：**
为了通过KF滴定法获得准确和正确的结果，首先要完全了解目标、需求和要进行的水含量测定。四个具体问题将为您支持和引导正确方向。
- **样品准备：**
只有当水可以自由地进行化学反应时，才能成功地测定水含量。根据卡尔费休的方法进行化学反应。如果水不能自由释放，首先要进行专门的样品制备让水分子从样品中释放。
- **常见问题：**
最相关的常见问题精选

我们相信这份文件会对你的水分含量测定工作有所帮助。



Daniel Buchmann
Head Market Support Group
SBU Analytical Chemistry



Dr. Cosimo A. De Caro
Senior Applications Specialist
Market Support Group Analytical Chemistry

目录

总览	1
卡尔费休(KF)滴定	1
KF滴定的即用型检查表	2
卡尔费休滴定的四个关键问题	3
预计样品的含水量是多少?	3
应该称多少样品?	4
水分是如何从样品中释放的?	5
使用哪一种KF试剂?	6
卡尔费休滴定的样品制备	8
样品水分的完全释放	8
直接滴定	9
内部萃取	10
外部萃取	11
外部萃取的四个步骤	12
冻干物质的外部萃取	14
外部溶解	15
外部萃取与外部溶解的自动计算	16
外部萃取/外部溶解的滴定步骤	17
气相萃取	18
气体水分	19
故障排查：最常见的问题	20
1-2小时漂移值都无法下降至小而稳定的值，怎么办?	20
KF滴定的最低水分检出限是多少?	21
新的KF滴定剂必须要确认其浓度吗?	22
推荐使用哪一种标准水来标定滴定度?	23
液体标准水会吸水吗?	24
多久需要标定一次KF滴定剂浓度?	25
如何确定库仑法试剂的滴定度?	26
如果验证结果超过了COA的不确定度，有什么建议?	27
结果不正确怎么办?	29
在线漂移需要多久能降到很低的值而进入待机状态?	30
滴定结束后在线漂移值依旧很高，如何解决?	31
有时用加热炉法得到的结果是负数，为什么?	32
参考文献	33
链接	33

总览

卡尔费休(KF)滴定

滴定法是一种直接、简单和经济的技术，用于测定样品溶液中特定分析物的含量。如果分析物是水，卡尔费休滴定法是首选方法。简而言之，水的含量是通过向样品中加入已知浓度的碘 I_2 溶液(溶解在甲醇等醇类中)来测定的。碘与水以1:1的比例反应，分两步进行。其中涉及甲醇、有机碱和二氧化硫(SO_2)。这个化学反应是来自于德国化学家卡尔费休(Karl Fischer)，他开发了这种用于测定石油产品中的水含量的分析技术，因此被称为卡尔费休(KF)反应。

在滴定过程中，电位差由一个极化的双针铂电位传感器(氧化还原电极)监测，这样就可显示滴定曲线的图表中直观地看到这一过程。碘滴定液溶液被添加，直到达到预定的电位终点(如100mV)时停止。到达终点时消耗的滴定剂量(毫升)可用于计算样品中的水含量(容量法KF滴定)。另外，KF反应所需的碘可以在滴定容器中通过电解电极直接生成(库仑法KF滴定)。

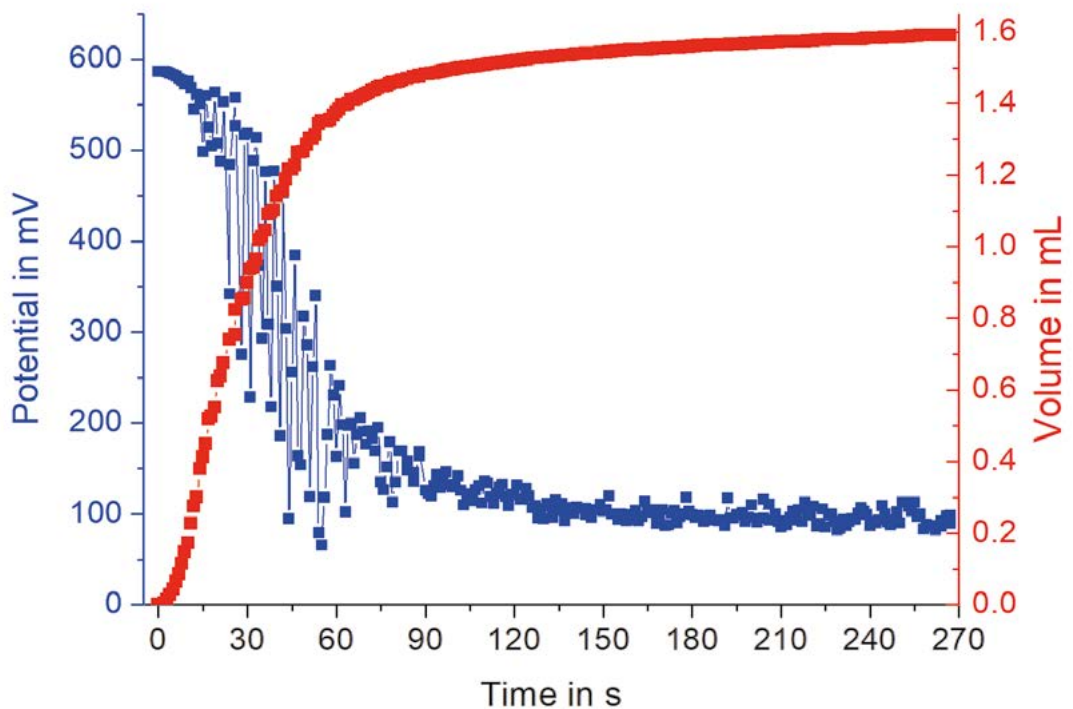


图1：滴定曲线显示了通过容量法KF法测定纤维素中的水分。将0.15克纤维素直接加入容量法KF滴定杯中，搅拌120秒以达到完全溶解随后进行滴定。电位(蓝色曲线)和滴定剂体积(红色曲线)随时间变化。

KF滴定的即用型检查表

要成功地进行滴定，必须验证以下几点：

环境	<ul style="list-style-type: none"> - 温度 - 湿度 - 大气压 - 通风/空调 - 光照 - 使用地 	<ul style="list-style-type: none"> - 环境温度如5-40°C - 不会冷凝的环境 - 标准大气压，约1个大气压 - 避免暴露在气流中 - 避免太阳直接照射 - 室内
仪器	<ul style="list-style-type: none"> - 天平 - 滴定杯/滴定架 - 分子筛/硅胶 - 滴定管、管路 - 电极 - 自动化及配件 	<ul style="list-style-type: none"> - 正确的称量范围，已连接 - 检查密封性，如果需要，在连接处涂抹油脂 - 新鲜的/在烘箱中再生的，以消除吸收的水分 - 滴定前通过冲洗一次来消除气泡 - 连接并在滴定仪设置中定义 - 连接并在滴定仪设置中定义
试剂与样品	<ul style="list-style-type: none"> - 滴定剂 - 溶剂 - 库仑电解液 - 水标准品 - 样品 - 辅助溶剂和试剂 	<ul style="list-style-type: none"> - 新鲜的滴定剂/密封未吸水 - 新鲜，干燥 - 新鲜的电解液/密封未吸水 - 适当的浓度，使用新标准品 - 足够的量，均匀的样品 - 含水量非常低
使用者	<ul style="list-style-type: none"> - 助理 - 操作员 - 化学家 - 实验室经理 	<ul style="list-style-type: none"> - 管理员 - 检查正确的角色 - 核实访问权限
文档	<ul style="list-style-type: none"> - 操作说明书 - 资格认证文件 - 标准操作程序 - 滴定方法验证 - 现有的和最新的 	<ul style="list-style-type: none"> - 可用的 - 正确工作的文件证明 - 有且是最新的 - 方法正确性的文件证明

卡尔费休滴定法的四个关键问题

样品的预计含水量是多少？

根据样品的含水量区分，在KF滴定法中有两种测定技术。

- 库仑法 1ppm-5%
- 容量法 100ppm-100%

这两种方法的不同是碘的提供方式不同。根据预计的含水量，可以选择更合适的仪器，如库仑法或容量法。



图2A：库仑法(左图)和容量法(右图)水分仪。典型样品标注在下方

如图2B所示，当测量同一样品系列的几个等分试样时，重复性(表示为相对标准偏差Srel%)随含水量的变化而变化。水含量的变低会导致重复性变差，即相对标准偏差增加。

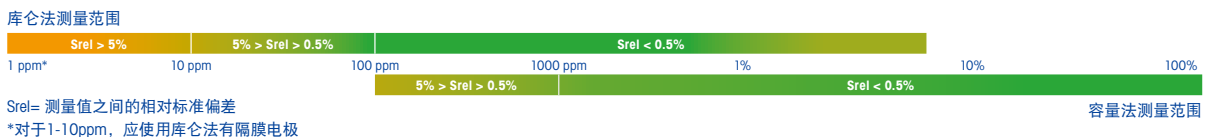


图2B：库仑法和容量法KF滴定法的测量范围。重复性(相对标准偏差Srel, %)也在上图显示。

应该称多少样品

选择合适的样品量进行准确的测量，例如与预期值接近和相对标准偏差小。

库仑法KF滴定

- 理想的库仑法滴定样品含有1mg的水。
- 建议的实际进样量含水量是0.1-5mg。

理想的库仑法滴定样品含有1mg的水。
建议的实际进样含水量是0.1-5mg。

样品含水量	样品重量(g)	绝对含水量(mg)
5%	0.1	5.0
1%	0.2	2.0
0.1% (1000 ppm)	1.0	1.0
0.01% (100 ppm)	5.0	0.5
0.001% (10 ppm)	10.0	0.1
0.0001% (1 ppm)	10.0	0.01

- 推荐条件
- 准确测量的边界条件

图3A: 库仑法KF滴定法的最佳进样量。

容量法KF滴定

- 理想的容量法滴定使用滴定管体积1/2的滴定剂。
- 下面的建议使用5mL标准滴定管。

理想的容量法滴定使用滴定管体积1/2的滴定剂。
下面的建议使用5mL标准滴定管。

滴定剂浓度	5 mg/mL	2 mg/mL	1 mg/mL
对于5mL滴定管	样品重量(g)		
100%	0.015	—	—
60%	0.020	0.008	—
40%	0.030	0.013	—
30%	0.040	0.017	—
10%	0.125	0.05	0.025
1%	1.25	0.5	0.25
0.1% (1000 ppm)	12.5	5	2.5
0.01% (100 ppm)	25	25	25

- 推荐条件
- 准确测量的边界条件
- = 不推荐

图3B: 容量法KF滴定最佳进样量

水是如何从样品中释放出来的？

获得准确的结果需要从样品中提取所有的水。许多液体样品很容易溶解在传统的KF溶剂甲醇中，因此可以将液体样品直接注入容器后进行滴定。另一方面，粘稠的油类、糊状物或固体样品需要额外的准备步骤，以便从样品中释放出水分。这些步骤可以包括使用辅助溶剂，增加分散度，如更长的搅拌时间或更高的温度以完全提取水分。

混合

许多液体或固体样品使用普通的磁力搅拌就可在甲醇或甲醇混合溶剂中溶解：

- 甲醇：液体食品、化妆品、有机固体
- 氯仿：石油产品、脂肪、有机固体
- 长链醇(如辛醇)：食用油、燃料、面霜
- 甲苯/二甲苯：焦油、蜡、原油
- 甲酰胺：糖类、淀粉、固体食品、药品



图4A：使用磁力搅拌子溶解

分散

高粘的液体、糊状物或粉末可能需要用高速均质机进行更强烈的分散来充分溶解。

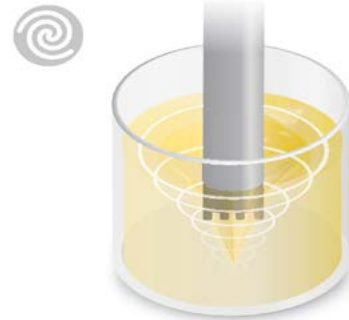


图4B：使用高速均质器分散

加热

一个可恒温的滴定容器使用外部硅油或水浴将温度升至50°C，以提高溶解度并从样品中提取水分。



图4C：加热提高溶解度

KF加热炉

对于会引起副反应，或释放水分非常缓慢的固体和液体，可通过加热炉将样品加热到280°C，将水从样品中释放并进入滴定烧杯。

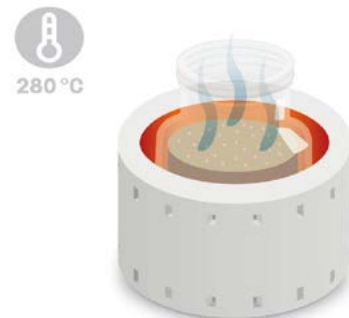


图4D：通过加热进行水分气相萃取

应该使用哪一种KF试剂?

容易溶解的样品可以通过直接注入滴定杯进行滴定

醇类、醚类、脂肪族和芳香族碳氢化合物等					
容量法单组分KF试剂			容量法双组分KF试剂		
Honeywell	滴定剂: 溶剂:	HYDRANAL HYDRANAL	Composite 5 / 2 / 1 Methanol Dry Methanol Rapid	滴定剂: 溶剂:	HYDRANAL Titrant 5 / 2 HYDRANAL Solvent HYDRANAL NEXTGEN Solvent FI
Merck	滴定剂: 溶剂:	Aquastar Aquastar	CombiTitrant 5 / 2 / 1 CombiMethanol	滴定剂: 溶剂:	Aquastar Titrant 5 / 2 Aquastar Solvent
乙醇(E)或不含甲醇的试剂比甲醇试剂慢					
Honeywell	滴定剂: 溶剂:	HYDRANAL HYDRANAL	Composite 5 / 2 / 1 CompoSolver E	滴定剂: 溶剂:	HYDRANAL Titrant 5 / 2 E HYDRANAL Solvent E HYDRANAL NEXTGEN Solvent E-FI
Merck	滴定剂: 溶剂:	Aquastar Aquastar	CombiTitrant 5 / 2 / 1 CombiSolvent (methanol-free)	--	
库仑法KF试剂					
Honeywell	阳极液: 阴极液:	HYDRANAL	Coulomat A Coulomat AG Coulomat AD NEXTGEN Coulomat AG-FI NEXTGEN Coulomat A-FA Coulomat CG NEXTGEN Coulomat C-FA	有隔膜电极 有/无隔膜电极 无隔膜电极 有/无隔膜电极, 咪唑 有隔膜电极-锂电, 酮类 有隔膜电极 有隔膜电极-锂电, 酮类	
Merck	阳极液:	Aquastar	CombiCouloma frit	with diaphragm: anode and cathode compartment	
		Aquastar	CombiCoulomat fritless	有/无隔膜电极	
乙醇(E)或不含甲醇的试剂比甲醇试剂慢					
Honeywell	阳极液:	HYDRANAL	Coulomat E	有/无隔膜电极	
Merck	--				

酮类(如丙酮)和醛类与甲醇反应生成水。为了抑制这种不良的副反应, 在处理这些样品时需要使用专用的KF试剂。

酮类(如丙酮)与醛类					
容量法单组分KF试剂			容量法双组分KF试剂		
Honeywell	滴定剂: 溶剂:	HYDRANAL HYDRANAL	Composite 5K KetoSolver (halogen-free) Medium K (with chloroform) Working Medium K (CHCl ₃ , CH ₂ ClCH ₂ OH)	--	
Merck	滴定剂: 溶剂:	Aquastar Aquastar	CombiTitrant 5 Keto CombiSolvent Keto	--	
库仑法KF试剂					
Honeywell	阳极液: 阴极液:	HYDRANAL HYDRANAL	NEXTGEN Coulomat A-FA Coulomat AK NEXTGEN Coulomat C-FA Coulomat CG-K	有隔膜电极-锂电, 酮类 有隔膜电极 有隔膜电极-锂电, 酮类 有隔膜电极	
Merck	阳极液: 阴极液:	Aquastar Aquastar	Anolyte K Catholyte K	有隔膜电极 有隔膜电极	

许多非极性样品不容易被溶解或很难被完全溶解。混合有机溶剂可提高其溶解过程。即甲醇中加入辅助溶剂(如癸醇、甲酰胺、氯仿), 或使用专用的KF溶剂来实现。

柴油、石油、食用油、乙醚油、软膏、黄油、脂肪等。				
容量法单组分KF试剂所用溶剂			容量法双组分KF试剂所用溶剂	
Honeywell	HYDRANAL	Methanol Dry + max. 50% v/v decanol or hexanol	HYDRANAL	Solvent Oil (with chloroform)
	HYDRANAL	LipoSolver CM (with chloroform) LipoSolver MH (with hexanol)		Solvent CM (with chloroform) Solver (Crude) Oil (xylene, chloroform)
Merck	Aquastar	CombiSolvent Fats (butyl acetate, decanol) CombiSolvent Oils (with toluene)	Aquastar	Solvent Oils & Fats (hexanol, 2-propanol)

矿物油是很难被完全溶解的。辅助溶剂(氯仿、甲苯、二甲苯及其混合物)添加到甲醇或使用专用KF溶剂, 可以应对这些挑战性的样品。

矿物油、变压器油、硅油、润滑油、胶水				
容量法单组分KF试剂所用溶剂			容量法双组分KF试剂所用溶剂	
Honeywell	HYDRANAL	Methanol Dry + up to 70% v/v chloroform Solver (Crude) Oil (xylene, chloroform)	HYDRANAL	Solvent + up to 70% v/v chloroform Solvent CM (with chloroform) Solver (Crude) Oil (xylene, chloroform)
	Merck	Aquastar	Aquastar	Solvent + up to 70% v/v chloroform
		CombiMethanol + up to 70% v/v chloroform CombiSolvent Oils (with toluene)		CombiSolvent Oils (with toluene)

含有糖、淀粉或明胶的产品也需要使用甲酰胺作为辅助溶剂才能在滴定杯中完全溶解。

糖类和淀粉类产品				
容量法单组分KF试剂所用溶剂			容量法双组分KF试剂所用溶剂	
Honeywell	HYDRANAL	Methanol Dry + up to max. 50% v/v formamide	HYDRANAL	Solvent + up to max. 50% v/v formamide
Merck	Aquastar	CombiMethanol + up to max. 50% v/v formamide	Aquastar	Solvent + up to max. 50% v/v formamide

卡尔费休滴定的样品制备

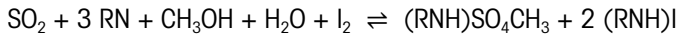
完全释放样品中的水分

液体样品中的水的测定通常是直接的，除了提高样品的溶解度使水完全释放到KF溶剂中，此外没有挑战性。这与需要测定固体样品中的水含量的情况不同。

事实上，固体样品中的水分子以不同的方式与样品基体结合，即水分子可以是

- 被包裹在样品结构的空腔中
- 在生物样品的毛细血管中弱性结合
- 吸附在样品表面
- 紧密地结合在晶体结构中

因此，水必须先从固体样品中完全释放出来，才能用于卡尔费休滴定法。



卡尔费休反应包括两个步骤：首先，二氧化硫 SO_2 与碱RN和甲醇 CH_3OH ，生成甲基亚硫酸盐 $(\text{RNH})\text{SO}_3\text{CH}_3$ 。随后，甲基亚硫酸盐与水 H_2O 、碘 I_2 和碱反应，得到产物甲基硫酸盐。

从样品基质中释放水分有以下几种方法：

- 溶解在卡尔费休溶剂中
- 在滴定杯中机械压碎样品
- 用合适的溶剂从样品中萃取
- 通过专用的KF加热炉进行气相萃取

基于这些方法，有不同的样品制备方法：

- 直接滴定
- 内部萃取
- 外部萃取
- 外部溶解
- 气相萃取

进样方法的选择取决于所要测试的样品。不同的方法将在下一章节中介绍。

直接滴定

直接进入滴定的样品需要具备以下几种特性：

- 样品是可溶解的
- 它不会与KF试剂发生副反应
- 不需要额外的样品制备步骤

醇类、酯类、醚类、脂肪族和芳香族烃类。

这些有机溶剂在直接滴定时不会造成任何溶解性问题。

糖类、淀粉和含淀粉的产品。

溶解是缓慢的，因此要使用辅助溶剂来改善它。在这种情况下加入甲酰胺以实现完全溶解。且甲酰胺与KF溶剂的体积比在30%至50%之间。

具有长脂肪链的碳氢化合物

它们不容易被溶解在常用的KF溶剂甲醇中。这是因为它们主要是非极性物质(与甲醇相反)。需要辅助溶剂和升温增加溶解性。

柴油、石油、食用油和脂肪、乙醚油、软膏

这些样品很难在KF溶剂中溶解。通过将正癸醇或正己醇与甲醇混合来提高溶解度(最多加入50% v/v与甲醇混合)。这两种醇都有长非极性链，可以提高其溶解度。

矿物油、变压器和硅油、润滑脂和胶水

氯仿是可完全溶解这些样品的辅助溶剂。请注意氯仿的用量不应高于70% v/v，以避免对卡尔费休反应过程干扰。

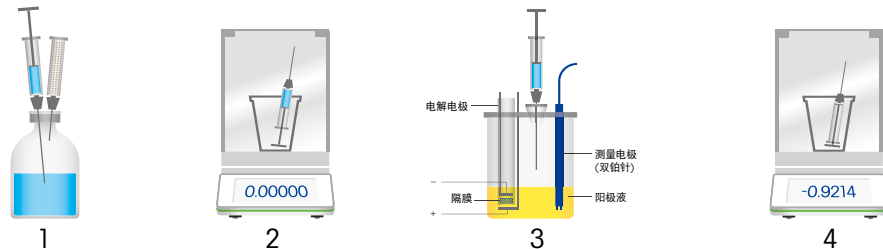
调节pH值

当样品为酸性或碱性时，可在开始滴定之前向KF溶剂中加入缓冲剂(咪唑或苯甲酸)使处于最佳pH值5到7之间。

直接滴定的步骤：

在直接滴定中，使用减重法称量技术将样品直接加入滴定容器中。

1. 用注射器/称量舟取一定量样品。
2. 将注射器/称量舟放在天平上，然后去皮。
3. 随后，从天平上取下注射器/称量舟，快速注入样品。
4. 回称空的注射器/称量舟，在滴定开始前将数值输入仪器。



减重法称量过程

总结

直接滴定			
样品	溶解性	如有必要：	调节pH
	无副反应		提高溶解度 - 辅助溶剂 - 升温/加热
	无特定样品准备		

内部萃取

内部萃取技术，更准确地说是通过内部萃取进行直接滴定，适用于水直接在滴定杯中被提取的情况，如：

- 长时间搅拌如5-10分钟)，和/或
- 高速搅拌(如80%)，或
- 高速均质器，以实现短而密集的分散作用。
- 使用辅助溶剂，或结合使用之前的所有步骤。

内部萃取应用在以下情况：

- 样品不溶解
- 与KF溶剂无副反应
- 水分释放很快



图6A：高速均质器安装在仪器滴定杯的顶部

使用高速均质器可以使样品有效而快速地分散。因此，水被快速完全地从样品中释放出来。



图6B/6C：均质器在容量法KF的滴定杯中，均质前(左图，B)和均质中(右图，C)。

总结

内部萃取			
样品	不溶物，如：杏仁	萃取方法	长时间搅拌5-10 mins
	无副反应，如：速溶咖啡		高速搅拌
	快速水分释放。如：药片		提高溶解度—辅助试剂

外部萃取

当在一个外部容器中提取样品中的水分时，就需要这种样品制备技术。在规定的时间内(例如1-2小时内)，在已知含水量的溶剂中提取水。随后，将部分提取出水的溶剂注入KF滴定仪进行滴定。

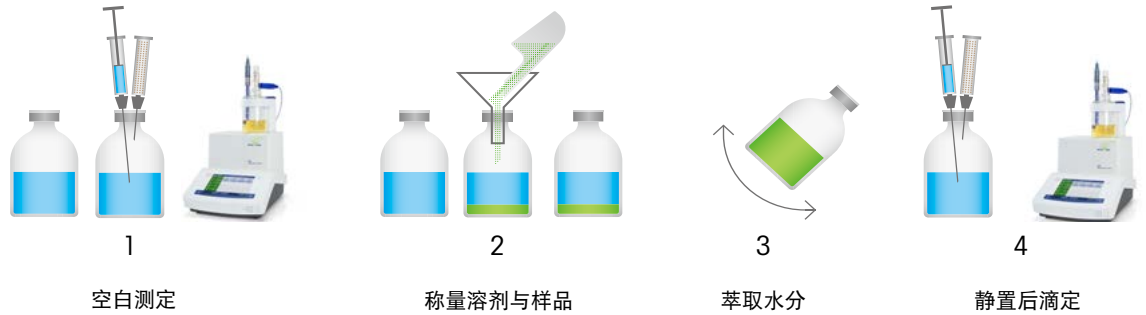


图7：外部萃取的步骤

为了得到准确且正确的结果，需要确保以下操作：

- 萃取溶剂中的含水量非常低。
- 溶剂的萃取能力足够大(典型值：氯仿可以萃取最大350 ppm，甲苯最大萃取600 ppm)
- 萃取溶剂的数量足够多，以便进行空白测定和萃取。

外部萃取的样品制备需要：

- 样品不溶解
- 水分释放很慢
- 样品含水量很低，进样量比较大
- 样品与KF溶剂无副反应
- 由于样品是固体，所以不能在库仑法滴定杯中进行滴定。

总结

外部萃取				
样品	不溶解，如烟草	萃取方法	合适的溶剂或混合溶剂	溶剂的含水量远远小于样品含水量
	水分释放缓慢，如奶酪		长时间萃取	1-2 h或更长
	极低含水量，如糖的表面水		大样品量	进样量大，以萃取得到比溶剂含水量更高的总含水量
无副反应，如羊毛				
	固体样品，无法直接库仑法进样，如塑料颗粒		禁止将固体样品加入库仑滴定杯中	电极电解将被损坏

外部萃取的四个步骤

外部萃取的四个步骤流程

<p>1</p> <ul style="list-style-type: none"> • 将提取溶剂放入瓶中，并用隔膜密封 • 用注射器抽取部分溶剂。 • 测定水含量(空白值) 	<p>溶剂放在瓶子中并密封</p> <p>取一定量的溶剂</p> <p>测定溶剂的水含量即空白值</p> <p>图8A: 空白测定</p>
<p>2</p> <ul style="list-style-type: none"> • 称取溶剂 • 将固体样品倒入瓶中并用隔膜密封(稀释系数: 10-20, 样品大小 5-20 g) • 称量密封烧瓶中的样品 	<p>称量溶剂</p> <p>加入固体样品</p> <p>称量样品+溶剂</p> <p>图8B: 称量溶剂与样品</p>
<p>3</p> <p>从样品中萃取水分</p> <ul style="list-style-type: none"> • 过夜 • 摇晃 • 超声和/或水浴 	<p>过夜</p> <p>摇晃</p> <p>超声或加热</p> <p>图8C: 水分萃取</p>
<p>4</p> <ul style="list-style-type: none"> • 等待不溶性样品沉淀 • 取出一定量的上清液 • 滴定该液体以确定萃取水分的含量 	<p>静置沉淀</p> <p>取一定量萃取溶液</p> <p>滴定样品</p> <p>图8D: 水分萃取</p>

萃取样品的含水量(ppm)的计算方法如下公式

$$\text{Water content (ppm)} = \frac{10^6}{10^6 - x} \cdot \left[x \cdot \frac{f_2}{f_3} - \frac{f_1 \cdot f_2}{f_3} \right]$$

where

x	样品的总含水量	ppm
f ₁	萃取溶剂的含水量(空白)	ppm
f ₂	萃取溶剂重量	grams
f ₃	用于萃取的样品总重量	grams

相似的，萃取样品的含水量(%)的计算方法如下公式：

$$\text{Water content (\%)} = \frac{100}{100 - x} \cdot \left[x \cdot \frac{f_2}{f_3} - \frac{f_1 \cdot f_2}{f_3} \right]$$

where

x	样品的总含水量	%
f ₁	萃取溶剂的含水量(空白)	%
f ₂	萃取溶剂重量	grams
f ₃	用于萃取的样品总重量	grams

冻干物质的外部萃取

冻干物质含水量极低，例如：10-50 ppm。因此，当它们暴露在空气中时具有很强的吸湿性，也就是说，一旦打开密封的小瓶，它们很容易从空气中吸收水分。

为了避免这种情况，从冻干的样品中提取水是直接在密封的小瓶中进行的，方法是在预处理过程中加入无水的库仑电解液

1. 在库仑水分仪中添加新鲜的阳极液
2. 开始预滴定
3. 阳极液中水分去除，仪器达到待机状态
4. 在待机状态下，用10mL注射器从滴定杯中吸取1-2mL无水的阳极液。
5. 摇动注射器，以消除其内壁上的水分。
6. 丢弃吸出的溶液
7. 用同一注射器吸取5-10 ml无水的阳极液
8. 将阳极液通过隔膜注入密封的小瓶中。
9. 摇晃小瓶，使水从冻干的样品中释放出来。
10. 静置溶液
11. 吸出一定量的样品并进行滴定
12. 将用KF库仑仪测定的水量与小瓶标签上的样品质量相比较，可以计算出冻干样品的含水量。

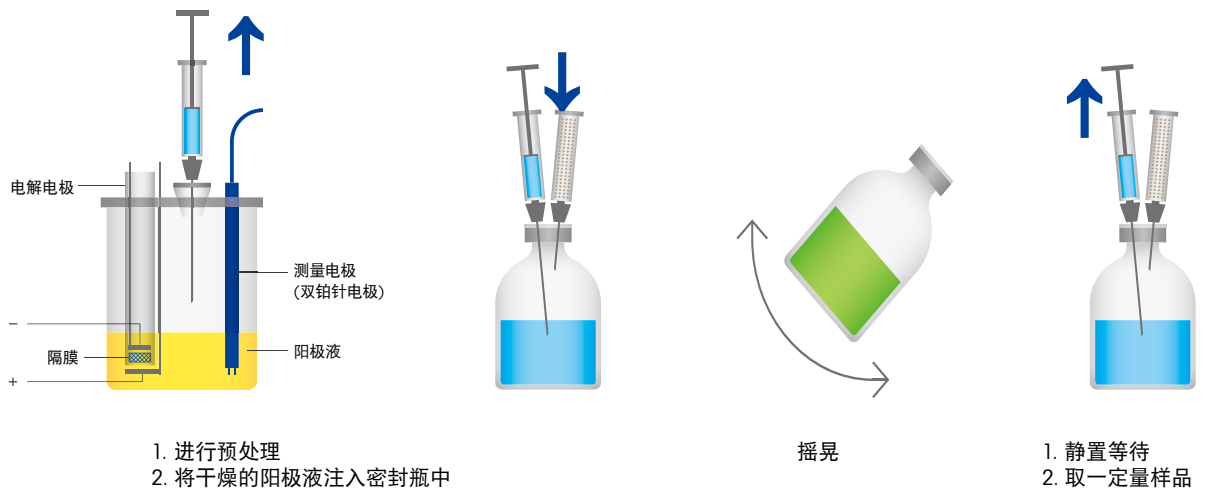


图9: 冻干物质的外部萃取

外部溶解

在含水量极低的情况下，必须使用很大的样品质量(例如30-40g)才能获得准确的结果。这样1-2个样品的滴定即将很快填满滴定杯。因此，KF溶剂必须经常更换。在最坏的情况下，即使是在一次KF滴定之后即需要更换，因为容器太满已无法容纳其他样品。

将大量的样品溶解在含有适当溶剂的烧瓶中。随后，将一定量的萃取溶剂在KF滴定容器中通过注射进行滴定。整个过程类似于整个过程与外部萃取相似，但计算方法略有不同。

$$\text{Water content } (\%, \text{ppm}) = x \cdot \left(\frac{f_2 + f_3}{f_3} \right) - \left(\frac{f_1 \cdot f_2}{f_3} \right)$$

where

x	测量样品的含水量	% , or ppm
f ₁	萃取溶剂的含水量(空白)	% , or ppm
f ₂	萃取溶剂的重量	grams
f ₃	溶解样品的重量	grams

外部溶液样品制备适用于以下情况：

- 样品是可溶的。
- 样品中水的分布是不均匀的。
- 样品的含水量很低，因此需要很大的样品量
- 样品不会与KF试剂发生副反应，
- 由于样品是固体，所以不能在库仑法滴定杯中进行直接滴定。

与外部萃取的一样，为了获得准确和精确的结果，应满足下列要求：

- 溶解溶剂中存在的水非常少。
- 溶剂的溶解能力足够大
- 使用的溶剂量足够大，以允许空白测定和溶解

总结

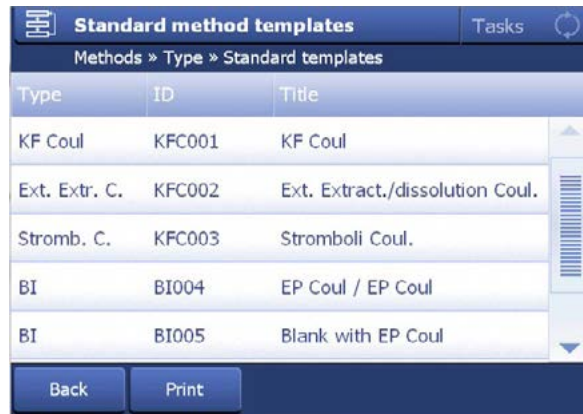
外部溶解				
样品	可溶的，如苯酚	溶解方法	合适的溶剂或混合溶剂	溶剂含水量远远小于样品含水量
	不均匀的水分分布，如：蔗糖		长时间萃取	1-2 h或更长
	极低含水量，如：石油产品		取样量大	总水含量高
无副反应，如苯酚				
	固体样品，如糖		不可直接进行库仑法滴定	

外部萃取和溶解的自动计算

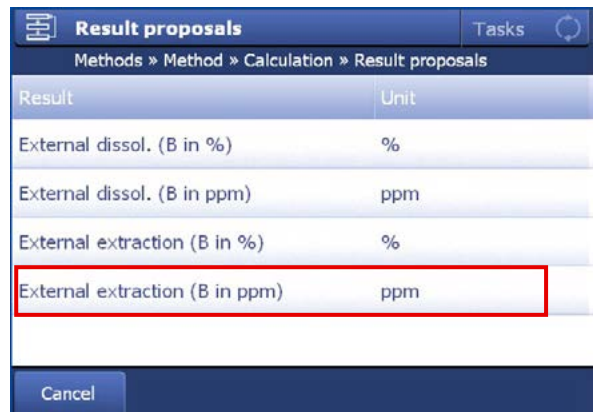
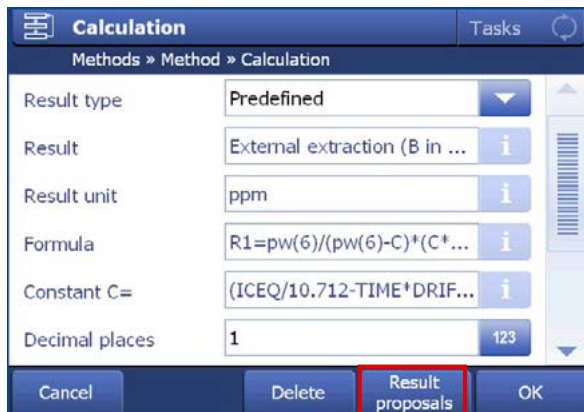
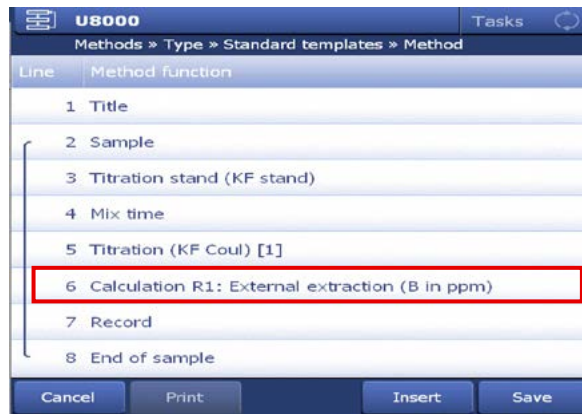
高端KF测定仪内置了这两种样品制备的具体计算方法，以提高实用性并减少在KF滴定前执行这些技术时的错误。

事实上，这些KF仪器有预设的标准方法模板，以及经过测试的滴定方法，可以自动执行包括计算在内的整个程序。根据要进行的分析方法，选择相应的模板。

从模板列表中选择方法KFC002来开发带有外部萃取(或溶解)的KF滴定方法



在方法功能“计算”中，你可以选择相应的方法程序以及所需的单位，如“ppm”或“%”。



选择方法模块中的“样品”



1. 在“样品”功能下，选择“空白”，首先测定萃取(溶解)溶剂的水含量(空白)
2. 随后，确定样品(选择“样品”)



简而言之，操作者可从分析的所有步骤中得到指导。用外部萃取法进行库仑法卡尔费休滴定的工作流程，详情见下一页。

外部萃取与外部溶解的滴定流程

1. 开始空白测定

- 1.1 当“开始空白”按钮亮起时，点击它
- 1.2 在测定空白后，该值会自动储存在仪器中。



2. 开始样品测试

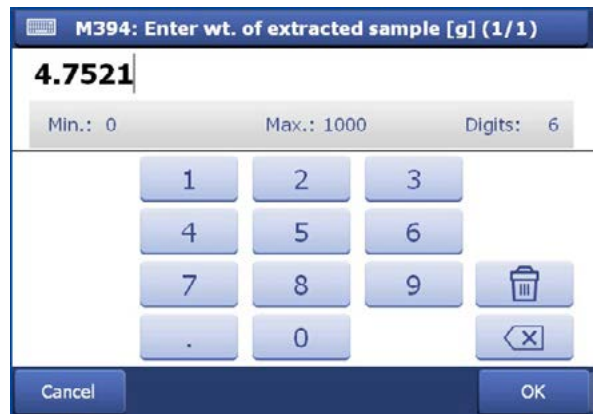
- 2.1 当“开始样品”按钮点亮时，点击它



2.2 输入溶剂质量



2.3 输入萃取样品质量



气相萃取

当样品与KF试剂发生副反应时，需要通过在加热炉中加热样品来释放水分，然后转移到滴定杯中。KF加热炉与KF水分仪相连，并在滴定杯的入口处有一根转移管，蒸发的水分通过一股干燥的惰性气体如氮气来传输。

气相萃取用在如下情况：

- 样品是不溶解的。
- 样品与KF试剂发生副反应。
- 样品基质中的水分释放非常缓慢，以及
- 样品在加热时不会分解，即它们是热稳定的。

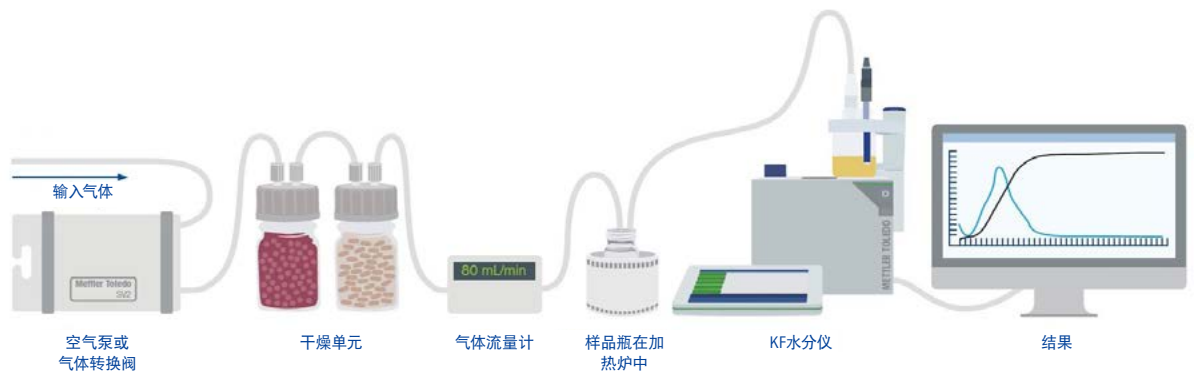


图10：连续的干燥气体进入加热炉中的样品瓶，将蒸发的水输送到KF滴定杯中。

总结

气相萃取			
样品	与KF试剂发生的副反应，例如机油	加热并收集蒸汽	不接触试剂
	不可溶解，如：塑料片		加热时长
	水分释放缓慢，如聚合物		建议： <ul style="list-style-type: none"> • 最短10 mins • 最长30mins
	热稳定性-不分解。如：聚乳酸(缝合线)		加热温度 <ul style="list-style-type: none"> • 选择的加热温度：低于熔点10-20°C • 通N2以避免氧化

气体的含水量

为了测定气体的含水量，气体在规定的时间内通过滴定杯进行净化。在这段时间内，KF溶剂会吸收气体的水分。首先，气体通过流量计以确保恒定的流速，以实现总气体量的准确测定。随后，气体停止传输，并开始滴定。

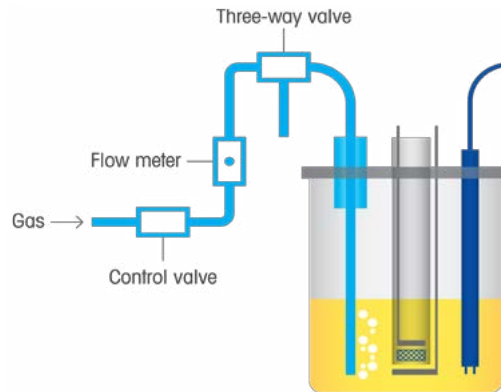


图11：在特定的时间内，例如滴定前5分钟，在滴定杯中收集气体水分。

总水量 m_{water} 可以通过KF滴定计算得到。

1. 气体总量 V 是由气体流速(mL/min)与时间(min)相乘得到：
2. The water content is determined according to:

$$\text{Total gas volume} = V = \text{gas flow rate} \left(\frac{\text{mL}}{\text{min}} \right) \times \text{time (min)}$$

1. 水含量由下列公式计算

$$\text{Water content} = \frac{m_{\text{water}}}{V} = \frac{\text{water amount } (\mu\text{g})}{\text{Total volume (mL)}}$$

总结

测定气体中的含水量			
样品	气体样品，例如氮气	将气体吹入滴定杯	恒定流速
	与KF试剂无副反应，例如：液化石油气		

故障排除：最常见的问题

即使在1-2小时后，漂移也没有减少到一个低而稳定的值。有什么建议吗？

空气湿度是卡尔费休滴定法的大敌！我们采取了一些措施来减少空气湿度对卡尔费休反应的影响。具体地说，必须限制空气湿度渗透进滴定杯中。通过检查以下几点来限制：

- 与KF滴定杯开口的连接处必须涂上真空硅脂，如入口管、电极、适配器，隔膜和电解电极(KF库仑法)，以及塞子。
- 在干燥管中使用干燥和新鲜的分子筛和硅胶，以确保有效吸收空气中的水分。
- KF库仑仪：电解电极的陶瓷隔膜必须是干燥的



图12：润滑并拧紧所有连接处

注释

在预滴定过程中，水分仪加入(产生)碘与KF溶剂中的水反应。当KF溶剂干燥时，滴定仪从预滴定状态切换到待机状态。此时，在线漂移仍然较高，无法开始进行样品分析。一般来说，需要额外的20-30分钟才能得到10 μ g/min的低而稳定的漂移值。

为了降低漂移值，在干燥管中使用新鲜的干燥剂也很重要。我们建议每6周更换一次分子筛。分子筛的再生是通过在烘箱中干燥来实现的，例如250-300 $^{\circ}$ C下过夜(具体需查看产品数据表)

此外，如果您使用的是带隔膜的电极，请用干燥的甲醇清洗隔膜，储存在最高温度为80 $^{\circ}$ C的烤箱中至少一个晚上，或在一个通风良好的地方以蒸发电极内的水分。

解决方案

如何得到又低又稳的漂移值

1. 在合适的工作空间工作(低湿度、室温、无强通风)。
2. 检查系统的密封性
3. 使用新鲜的KF试剂、溶剂和分子筛
4. 定期更新和干燥用过的分子筛
5. 轻轻摇动滴定杯吸收玻璃壁上的水迹
6. 库仑发电解电极，如果陶瓷隔膜太湿，在烘箱中烘干(最高80 $^{\circ}$ C)。

如果20-30分钟后，在线漂移仍然太高，例如20-30 μ g/min，该怎么办？
再次检查第以上6点

通过卡尔费休滴定法可以测定的最小含水量是多少？

对于容量法卡尔费休滴定，主要取决于

- 使用的设备。
- 滴定管的大小。
- KF滴定剂的浓度，以及
- 取样量

KF水分仪使用5mL滴定管和5mg/mL KF滴定剂可以测定5g样品中62.5µg水的最小量(LOD)。这相当于在最佳条件下含水量为12.5ppm。

KF库仑法水分仪可以测定最小量为10µg的水。这相当于在最佳工作条件下，10g样品的水含量为1ppm。

	容量法KF水分仪	库仑法KF水分仪
理论最小增量	分辨率：20'000 步 5 mL 滴定管：0.25 µL 5 mg/mL：1.25 µg H ₂ O/步长	0.1 mC (100 mA x 1 ms) 理论上：0.01 µg H ₂ O 分辨率：< 0.1 µg H ₂ O
检测限(LOD)	50 x 分辨率 5 mL 滴定管：12.5 µL 5 mg/mL：62.5 µg H ₂ O 例：5克样品 → 12.5ppm	10 µg 例：10克样品 → 1ppm 假设： - 电流被用于生成碘 - 碘只与水反应。

注释

当滴定剂消耗量在滴定管绝对体积的10-90%范围内时，可达到最高的定量精度。

因此，使用滴定管容积的一半进行一次滴定，就能得到最准确的结果。举例来说。如果您使用0.25g的样品和5mL的滴定管以及5mg/mL的KF单组分滴定剂，就能获得预期含水量为5%的样品的最佳结果。

如果水含量很低，例如0.1%，则需要更大的样品量来获得最佳结果，或者必须用库仑法滴定仪来测定。

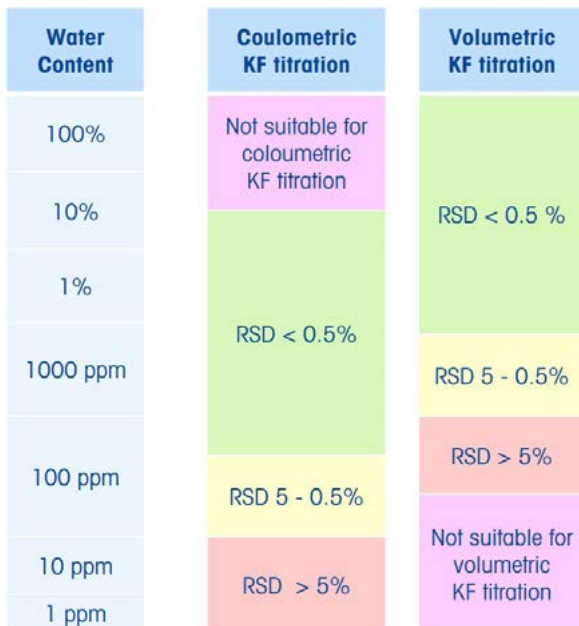


图13: KF库仑法和容量法水分仪的适用性。

新的卡尔费休滴定剂是否必须检查浓度？

事实上，总是有必要确定卡尔费休滴定剂的浓度，因为印在标签上的数值是一个名义值，而不是当前的浓度。因此，如果在样品测定后使用滴定剂名义浓度来计算水含量，其结果将是不准确的。

注释

例如，单组分5 KF滴定剂的浓度总是略高于5 mg/mL，以便使其储存时间更长。此外，由于空气中的水分仍然渗入瓶中，即使在封闭的瓶子中，滴定剂也总是随着时间而变化。

分析证书上显示的浓度值是在试剂刚生产出来后测定的。只要你打开瓶子，空气湿度就会与之发生反应，从而降低其数值。因此，有必要对其进行一次浓度测定。

请注意，使用标准物质进行浓度测定是验证整个水分仪工作是否正确的一个直接方法。

解决方案

一旦新的KF滴定剂瓶被连接到水分仪上，就需进行浓度测定

- 1mg H₂O/g和10mg H₂O/g液体水标准品
建议使用液体标准水来测定KF滴定剂的浓度，因为它们的使用很简单。
- 酒石酸钠二水合物(含水量15.66%)。
每次滴定的样品量为50毫克，在同一溶剂中进行三次测定后更换KF溶剂，即最多150毫克。
- 纯水(含水量100%)
不建议使用纯水，因为需要的水非常少(10-30毫克)，称量的不确定性太高。而且，精度和重复性受其影响很大。

浓度值会影响卡尔费休反应的速度：事实上，滴定时间会随着滴定剂浓度的降低而增加。

为了达到最佳的滴定时间，建议设定浓度范围。

- 5 mg/mL: min. 4.5 mg/mL
- 2 mg/mL: min. 1.5 mg/mL

Parameter	Value	Action
Titrant	KF 1-comp 5	Info
Nominal conc.	5 mg/mL	Info
Standard	Water-Standard 10.0	Help
Entry type	Weight	Dropdown
Lower limit	0.0 g	123
Upper limit	2.0 g	123
Temperature	25.0 °C	Info
Mix time	10 s	123
Autostart	<input checked="" type="checkbox"/>	
Entry	After addition	Dropdown
Conc. lower limit	4.5 mg/mL	123
Conc. upper limit	5.6 mg/mL	123

推荐使用哪种标准水用于浓度测定?

强烈建议使用液体标准水，因为它们可以无缝地确定 KF 滴定剂浓度。

两种用于容量法 KF 滴定的液体水标准品在市场上有售，其浓度分别为 10 H₂O mg/g (1%) 和 1 mg H₂O/g (0.1%)。这些标准品测量方法存储在 KF 水分仪中，因此不需要额外的步骤。

注释:

除了液体标准水外，还有经过认证的固体标准品可用于 KF 滴定剂的浓度测定。选择的参考材料是酒石酸钠二水合物，这是一种有机化合物，确切的水含量为 15.66%。简而言之，水在酒石酸钠的晶体结构中紧密结合，在 KF 溶剂中的溶解使水从结构中释放出来，因此水可以随后被滴定。

然而，酒石酸钠(二水合物)只能部分溶于 KF 溶剂，因此在滴定多个样品时必须更换溶剂。一旦溶剂变浑浊，必须立即更换。

- 最多 0.15 克酒石酸钠可溶解在 40 毫升 KF 甲醇溶剂中，即最多可有三个 0.05 克样品在同一溶剂中进行滴定。

因此，使用液体标准水将获得最佳效果和最方便的使用。事实上，水标与酒石酸钠相比，液体标准品可溶于大多数溶剂且没有任何问题。当使用液体标准品时，你甚至可以在同一溶剂中进行六次测定。此外，你可以得到较低的标准偏差，而且分析时间更快，因为不需要像固体标准品那样有 120-180s 的搅拌时间。

也可以用纯水进行浓度测定。然而，由于所使用的样品量很小，即 10-30 μL，其准确性受到很大影响。因此，样品处理的影响将高度增加。举例来说，如果你在 10 μL 的纯水样品中丢失了 5 μL，那么就会出现 50% 的巨大误差。另一方面，液体标准水的样品量在 1000 μL 左右，损失 5 μL 影响较小。

解决方案:

如何进行 KF 滴定剂的滴定度测定

1. 冲洗整个系统，即滴定管和管路三次，并使用滴定仪的手动操作丢弃分散的试剂。这将消除管路中的气泡，并保证滴定管和管路中的滴定度相同。
2. 使用 10 和/或 1 mg/g 的液体标准水进行浓度测定。
3. 如果环境条件在一天中发生变化，例如由于湿度增加和/或温度上升超过 3-5°C，必须重新进行浓度测定。

液体标准水会吸水吗？

经认证的液体标准水由溶解在溶剂混合物中的精确数量的水组成。标准水的组成已被优化，以减少对空气湿度的吸收。在任何情况下，良好滴定实践(GTP)强烈建议不要将安瓿瓶打开敞口放置。液体标准品应完全从安瓿中吸出并转移到密封注射器(如玻璃注射器)中。

注释：

暴露在空气中的每一种溶剂都可能吸收湿度，直到达到饱和状态，即直到液体和气相之间达到化学平衡。标准水从空气中吸收的水量主要取决于

- 空气的相对湿度
- 溶剂的极性及
- 温度

溶剂例如：

- 乙醇、甲醇和异丙醇，即醇类(R-OH)。
- 丙酮 $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ 和甲基异丁基酮MIBK即酮类($\text{R}_1\text{-CO-R}_2$)。
- 二乙醚 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{CH}_3$ 和四氢呋喃 $(\text{CH}_2)_4\text{O}$ 即醚类($\text{R}_1\text{-O-R}_2$)

由于氧原子的存在，在其化学结构中导致了电极性，因此容易从空气中吸收水分。水分子 H_2O 是强极性的，其中氧原子O带负电，两个氢原子H带正电。因此，水很容易被吸收到极性溶剂中，因为极性物质倾向于混合在一起。

另一方面，像甲苯 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_6$ 和氯仿的溶剂 CHCl_3 是弱极性或甚至非极性的。因此，水的吸收是非常小的。

通过选择合适的溶剂来生产标准水，可以优化这些标准品的稳定性。

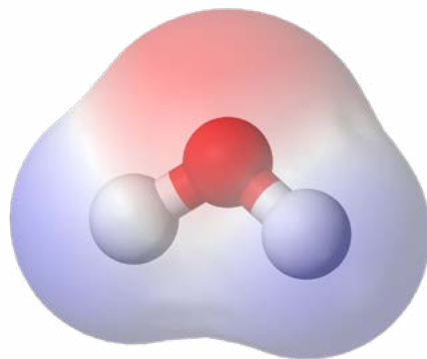


图15: 水分子 H_2O 包含氢原子H和氧原子O之间的两个强极性化学键。负电荷向中心的红色氧原子移动。

解决方案：

如何使用液体标水

1. 打开装有5-6毫升标准水的玻璃瓶
2. 吸取0.5-1毫升液体标准品到注射器中
3. 将活塞拉到最大位置
4. 摇动注射器以清洗内壁
5. 丢弃标准液
6. 吸取玻璃瓶中的全部液体
7. 开始测定浓度



图16: 使用注射器吸取全部液体

KF滴定剂的浓度应多久测定一次？

卡尔费休滴定剂对空气湿度非常敏感，因此每次在用卡尔费休滴定法测定样品中的水含量之前都必须测定其浓度。

注释：

滴定剂浓度的确定是滴定工作流程中的一个关键步骤。如果不知道准确的浓度，就不可能获得正确的结果。因此，在开始一系列测量之前，必须至少进行一次测定。此外，KF滴定剂对空气湿度很敏感，它们的浓度会随着时间的推移而慢慢降低-即使滴定剂瓶子是紧闭的。据估计KF滴定剂的浓度每周减少0.1毫克/毫升。

因此，根据环境条件，必须更频繁地确定KF滴定的浓度。例如，如果温度和湿度在一天中变化很大，就有必要在日常工作中重复测定。

如何确定库仑法KF试剂的滴定度?

没有必要确定库仑法KF试剂的浓度，因为库仑法是一种绝对的方法，通过电化学过程产生碘的电流是由水分仪的电子装置直接测量的。因此，产生的电流不需要与任何标准进行比较。

注释:

碘生成所需的电荷量(库仑, C)通过法拉第常数(96485 C/mol)计算水含量。这就要求仪器中的电解电极和电子装置能够正确工作以达到准确的效果。

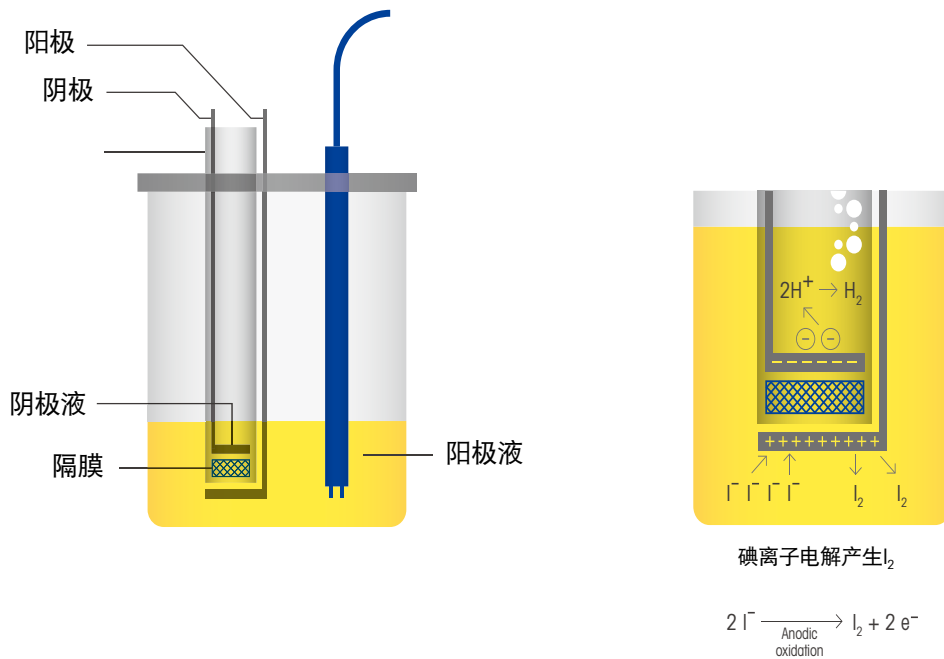


图17: 用库仑KF水分仪测定水的工作原理

计算含水量

- 产生1mol的化合物需要96485 C的电量。
- 碘I₂由两个碘离子I⁻在电解电极的阳极氧化生成。
- 1mol I₂与1mol H₂O反应，即1摩尔H₂O(18克H₂O)相当于2 x 96485 C。这相当于10.712 C/毫克H₂O(假设：100%电化学转换)。

建议定期验证库仑KF仪的性能。这可以通过检查 1和0.1 mg H₂O/g的认证液体标准水的回收率(%)。

用标准品验证，结果在分析证书的不确定度之外。有什么建议？

一般来说，如果结果超出了标准水分析证书(CoA)中规定的公差范围，或者与认证值相差太大，就只能系统地检查整个滴定系统以限制或抑制所有可能的不确定性来源的影响。

此外，大多数错误来自于操作问题，特别是在使用最低的标准水时 0.1 mg/g (100 ppm)。

注释：

标准水的CoA上标明的测量不确定度，如 $0.99\% \pm 0.02\%$ ，仅表示在供应商的生产现场刚生产完的特定水标准的不确定度。因此，它表示生产厂家获得的标准水的校准不确定度。

这意味着CoA的不确定性仅指生产厂商现场的含量测定条件，即分析方法、仪器程序、标准操作程序SOP、环境条件等。这该不确定度值仅在与生产厂商现场相同的工作条件和仪器下有效。然而，实际无法达到相同的环境，因此，CoA值与实际测量结果的不确定性无关。所有不能说一个测量结果在CoA的公差范围之外它就是错误的。

为了评估一项测量是否可以接受，请注意标准物质的生产厂商会给出以下建议。如下所示。

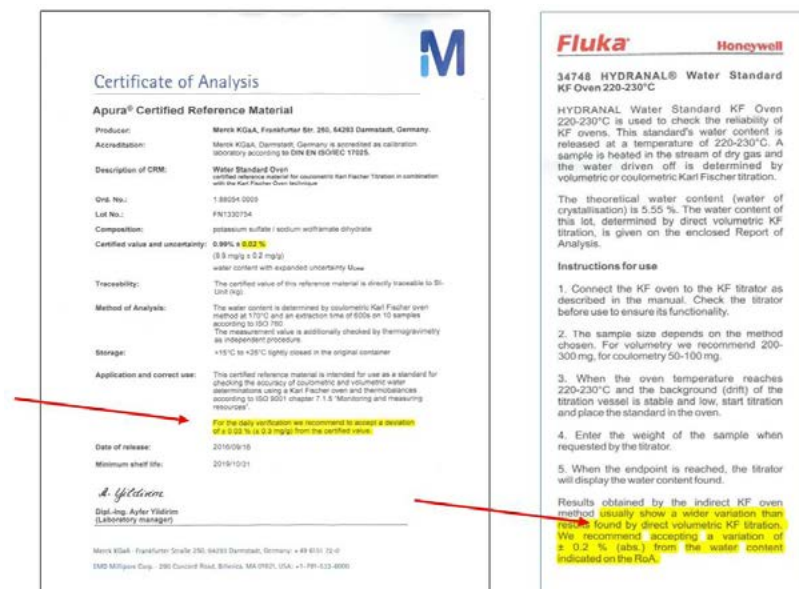


图18: 分析证书(CoAs)表明a)在生产后确定的标准水的校准不确定度，以及b)通过KF滴定法测定水的公差评估建议。

解决方案：

如何减少操作误差：

大多数错误来自于操作问题，特别是对于只有100ppm的低含量标准水。建议使用密闭的长针玻璃注射器，因为玻璃不会像塑料那样吸收空气中的水分。

1. 在打开液体标准玻璃安瓿瓶之前，请摇晃它。
2. 按照安瓿瓶的标记折断顶部。
3. 取约0.5毫升标准品到注射器中，冲洗针头和活塞。在进行此步骤时，避免将任何空气带入注射器。
4. 丢弃溶液，不要上下拉动活塞。
5. 擦干针头，立即将剩余的标准品抽入注射器。
6. 清除注射器中的气泡，擦干针头。现在，您的标准品得到了很好的保护，可以使用了。
7. 通过减重法向滴定容器中加入一定量的样品，并进行滴定。
8. 在下次使用前，从注射器的顶端滴出几滴标准品，并再次擦干针头。

建议：

如何定义你的测量允差范围。

使用标准水推荐的范围，如图18中证书末尾的黄色标记，以及与标准相关的其他文件。

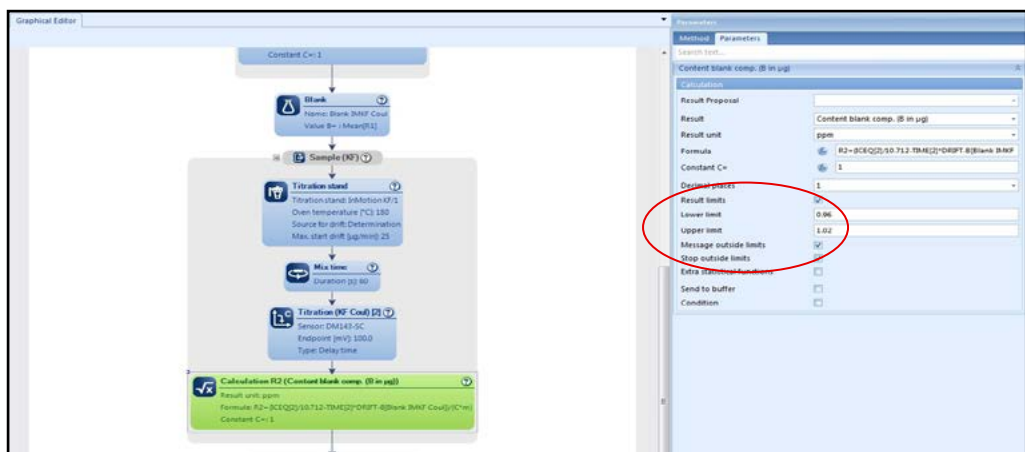


图19A：在方法“计算”中定义结果限制。

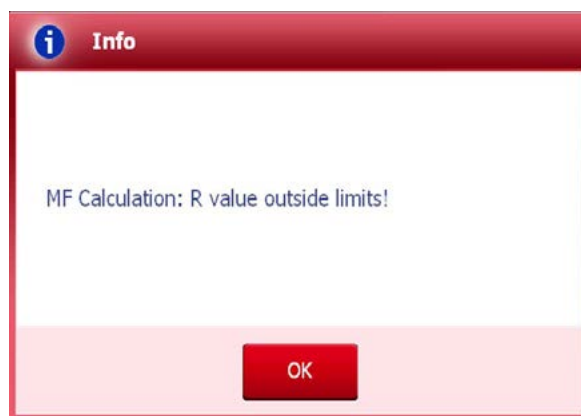


图19B：如果结果超出限值，水分仪显示屏上会显示警告信息。

如果结果不正确怎么办？

如果水分仪已经过校准，其性能已被标准水所验证。那么要检查的最重要的一点是样品的制备，例如，样品中的所有的水都被释放出来了吗？它是否完全溶解在KF溶剂中？

注释：

为了成功地通过卡尔费休滴定法测定水含量，样品需要充分溶解或分散以完全释放水。此外，不应发生副反应，并且KF反应的pH值应在5.5和8之间。

例如，测定润滑油中的水含量需要使用KF加热炉来蒸发水分。因为这些样品中的添加剂会导致影响结果的副反应。因此，直接加入法不是首选的方法。事实上，直接注入含有添加剂(如硫醇R-SH)的油样会导致结果偏高。

请注意，也有一些油品和润滑油没有添加剂，因此可以直接加入由KF溶剂和辅助溶剂(如氯仿)组成的混合物促进油样的溶解以进行滴定。

KF滴定只能在水自由释放时才能进行

■ 样品包含以下种类的水：

- 包裹水
- 结晶水
- 表面水/吸附水
- 毛细管束水

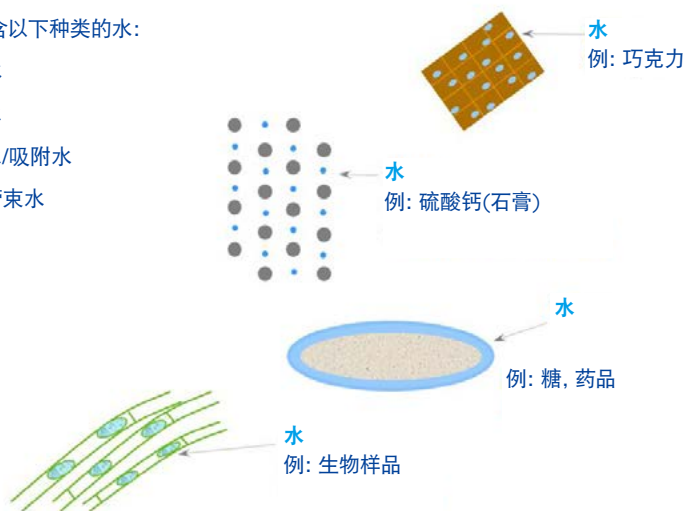


图20：水与样品结合在一起，在开始KF滴定之前必须将其释放出来。

解决方案：

首先选择合适的样品制备方法

一般来说，与预期结果有偏差是由于样品中的水分没有完全释放。根据样品的性质，有不同的准备技术来实现水的完全释放以及样品的处理。

1. 直接滴定
2. 内部萃取(在滴定杯内)
3. 外部萃取
4. 外部溶解
5. 气相萃取
6. 气体中的水含量

待机多长时间，在线漂移可以达到一个较低的水平？

一般来说，KF滴定杯的待机时间应该在20-30分钟内达到较低的在线漂移值。这需要使用的KF库仑法电解液或KF容量法滴定剂和溶剂是新鲜的，并且滴定仪密封良好，即所有的孔隙和连接处都涂有硅脂、正确的组装和拧紧。

为了减少在线漂移值，在干燥管中使用新鲜的干燥剂也很重要。我们建议每6周更换一次分子筛。此外，如果您使用的是带隔膜电极，请用干燥的甲醇清洗隔膜电极，并将其在最高温度为80°C的烘箱中至少存放一晚，或在一个通风良好的地方干燥。

注释

在组装和填充滴定杯后，开始进行预滴定，以消除存在于KF溶剂或库仑电解液中的水分。当溶剂干燥后，滴定仪从预处理状态切换到待机状态。然而，此时的在线漂移一般还是太高无法开始进行样品分析。

在待机期间，在线漂移会持续缓慢减少，因为任何由湿度引起的潜在变化，水分仪都会有所反应，例如来自空气的变化。这个步骤一般来说可能需要20-30分钟。

为了加快这一过程，轻轻摇动滴定杯是有益的，以便有效地收集吸附在滴定杯玻璃壁上的水。

为了获得准确和精确的结果，低漂移值是必要的。下表给出了使用KF水分仪可以达到的值。

	合适的在线漂移值
容量法	1 - 10 µg/min
库仑法	1 - 5 µg/min

解决方案：

如何得到低漂移值

1. 在合适的工作空间(低湿度、室温、无强通风)。
2. 检查系统的密封性
3. 使用新鲜的KF试剂、溶剂和分子筛
4. 定期更新和/或干燥用尽的分子筛
5. 轻轻摇动滴定杯，收集玻璃壁上的水迹
6. 库仑电解电极：在烘箱中再次干燥

如果20-30分钟后，在线漂移仍然太高，例如20-30µg/min，该怎么办？再次检查以上各项。

滴定结束后，在线漂移仍然很高。如何解决？

样品滴定后漂移值过高，例如60 μ g/min，可以归因于以下几种情况

1. 与KF试剂发生副反应，或
2. 样品没有完全溶解，
3. 水没有完全释放。

因此，要么必须使用特殊的KF试剂，要么必须用KF炉加热样品，要么必须改进样品的制备工作以实现完全释放水分。

注释：

副反应是由样品和KF试剂之间的干扰性化学反应引起的。大多数的这些副反应几乎可以通过使用特殊的KF试剂完全抑制。例如，在含有酮基的样品，例如 R_1-CO-R_2 ，使用醛酮试剂可以通过抑制副反应来获得正确的结果。

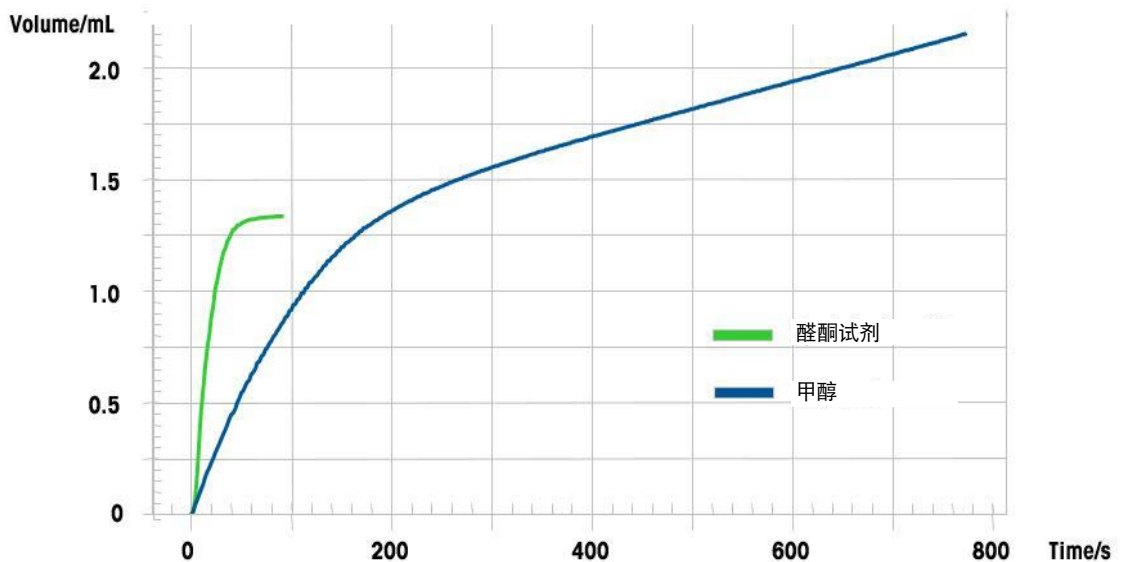


图21：使用两种不同的溶剂对5mL丙酮进行KF滴定：蓝线-传统的KF溶剂，绿线-醛酮试剂。在甲醇中的滴定，由于副反应即使在600s后也不会停止。

另一种避免副反应的方法是在KF炉中加热样品，从而是水蒸汽在KF滴定杯中反应。

在许多情况下，较长的搅拌时间、较高的搅拌速度和使用选定的辅助溶剂已被证明是非常有益的，可以改善溶解或萃取使水分完全释放。

解决方案：

提高样品制备技术

1. 选择正确的KF试剂以避免发生副反应
2. 使用KF加热炉蒸发样品中的水分
3. 优化搅拌时间、搅拌速度和使用辅助溶剂，以提高样品的溶解度或从样品中萃取水分的能力。

为什么有时我们在使用KF加热炉自动进样器时得到的结果是负数？

KF仪器总是能确定滴定杯中存在的水的总量，即样品中存在的水，滴定杯中存在的水，随着时间的推移进入杯的空气湿度(漂移)，以及样品瓶玻璃表面的附着水(空白)。

漂移和空白值要从总水量中减去。如果这两个值的总和大于水的总量，则结果为负数。

注释：

为了计算样品的含水量，空气湿度(即漂移)和--如果需要的话--小瓶内表面的附着水(即空白值)所造成的贡献必须从样品中减去。

$$\text{容量法KF滴定: } \text{Water content (\%)} = \frac{(\text{VEQ} \times \text{CONC} - \frac{\text{B(Blank)}}{1000} - \frac{\text{TIME} \times \text{DRIFT}}{1000})}{M \times 0.1}$$

VEQ: KF滴定剂消耗量mL

CONC: KF滴定剂浓度mg/mL

B[Blank]: 空白值 μg

时间: 滴定时间min

DRIFT: 漂移值 $\mu\text{g}/\text{min}$

m: 样品质量g

1000: 从 μg 到mg的转换系数

0.1: 从mg/g到%的转换系数

$$\text{库仑法KF滴定: } \text{Water content (\%)} = \frac{(\frac{\text{ICEQ}}{10.712} - \text{B(Blank)} - \text{TIME} \times \text{DRIFT})}{M \times 10000}$$

ICEQ: 电流消耗量mC

B[Blank]: 空白值 μg

时间: 滴定时间min

DRIFT: 漂移值 $\mu\text{g}/\text{min}$

m: 样品质量g

10.712: 从mC到 μg 的转换系数

水(96485 C/mol - 2 (I₂)) / 18 g/mol / 1000)

10000: 从 $\mu\text{g}/\text{g}$ 到%的转换系数

解决方案：

1. 漂移：

- 只有当在线漂移非常低时才开始KF滴定，例如低于 $5\mu\text{g}/\text{min}$ 。可能需要等待至少等待15-20分钟以达到低漂移值。
- 考虑到漂移，使用与样品相同的加热时间来测定空白。在这种情况下，漂移值被设定为 $0\mu\text{g}/\text{min}$ 。

2. 空白值：

- 使用干燥的玻璃瓶-提前在烘箱中干燥过。
- 至少对三个小瓶进行空白测定，并计算出平均值
- 确保所使用的惰性气体是正确干燥的。

3. 加热时间：

测定样品时不要使用太长的加热时间：太长的时间会增加漂移值的影响。建议：10-30分钟。

参考文献

“GTP Brochure – Good Titration Practice in Karl Fischer Titration” , METTLER TOLEDO Brochure No. 51725145, October 2014.

“METTLER TOLEDO Methods for Water Content Determination” , Titration Applications Brochure No. 38, ME-51725075B, August 2012.

“Karl Fischer Titration with a Homogenizer – Practical Examples” , Titration Applications Brochure No. 27, ME-51725053B, April 2013.

“Validation of Titration Methods - A Guideline for Customers” , Titration Applications Brochure No. 16, ME-51724912C, March 2017.

“Selected Applications with Karl Fischer Oven Autosampler” , Titration Applications Brochure No. 49, 30452052, November 2017.

链接

[InMotion Karl Fischer Titration Oven Autosampler - METTLER TOLEDO – YouTube](#)

[Volumetric KF Titration - Tutorial - YouTube](#)

[Coulometric KF Titration - Tutorial - YouTube](#)

[Determine titrant concentration - Karl Fischer Titrator – YouTube](#)

[Automated Titration of the Water Content in Candies – YouTube](#)

本应用文档挑选了一些应用实例。这些例子已经在我们的实验室用本文件中提到的分析仪器进行了尽可能仔细的测试。实验是在我们目前的知识水平基础上进行的，并对所得数据进行了评估。

然而，本应用文档并不一定适用于您特定的方法、仪器和目的。我们无法对应用案例的使用和转移负责，因为这超出了我们的控制范围。

在使用化学品和溶剂时，必须遵守一般的安全规则和生产商的指示。

滴定指南

用卡尔费休滴定法成功测定水含量的技巧和提示

本滴定指南致力于通过卡尔费休测定水含量，重点在实践，而不是理论知识方面。

在简单介绍了卡尔费休滴定法之后，将详细介绍影响结果准确性的要点，如低漂移测定，仪器的密封性，新鲜的KF试剂和具体的样品制备。此外，还将介绍和回答常见问题及故障排除。

分析仪器市场支持团队已经开发了一些KF应用。已经发布在梅特勒托利多的网站www.mt.com。



www.mt.com

访问网站，获得更多信息

梅特勒 托利多 METTLER TOLEDO

地址：上海市桂平路589号

邮编：200233

传真：021-64853351

地址：江苏省常州市新北区太湖西路111号

邮编：213125

传真：0519-86641991

E-mail: ad@mt.com

梅特勒托利多始终致力于其产品功能的改进工作。
基于该原因，产品的技术规格亦会受到更改。
如遇上述情况，恕不另行通知。

XXXXXXX Printed in P.R. China 2023/03



官方微信 MT-Official