



中华人民共和国国家标准

GB/T 606—2003
代替 GB/T 606—1988

化 学 试 剂 水分测定通用方法 卡尔·费休法

Chemical reagent—
General method for the determination of water—
Karl Fischer method

2003-11-10 发布

2004-05-01 实施

中 华 人 民 共 和 国
国家质量监督检验检疫总局 发 布

前 言

本标准与 ISO 6353-1:1982《化学分析试剂 第1部分:一般试验方法》中 GM 12《水 卡尔·费休法》的一致性程度为非等效,主要差异如下:

- 按照汉语习惯对一些编排格式进行了修改;
- 将一些适用于国际标准的表述改为适用于我国标准的表述;
- 增加了“配制卡尔·费休试剂所用的甲醇、乙二醇甲醚、吡啶用分子筛脱水,将碘在硫酸干燥器中放置 48 h 进行脱水”的规定;
- 增加了由硫酸分解亚硫酸钠制备二氧化硫的装置示意图;
- 本标准未采用“可用二水合酒石酸钠对卡尔·费休试剂进行标定”的规定,只规定了用水或甲醇-水标准溶液进行标定;
- 本标准未采用反滴定测定水分的方法,只规定了直接滴定法。

本标准代替 GB/T 606—1988《化学试剂 水分测定通用方法(卡尔·费休法)》,与 GB/T 606—1988 相比主要变化如下:

- 增加了“可依据样品性质选用市场上其它配方的卡尔·费休试剂”的内容(本版的第4章);
- 增加了用水标定卡尔·费休试剂滴定度的方法(本版的 6.2.1);
- 修改了原标准中用水标准溶液标定卡尔·费休试剂滴定度的计算公式(1988年版的 6.2;本版的 6.2.2.2);
- 取消了原标准中的附录 A、附录 B、附录 C,将相关内容编入正文(本版的第4章、第5章)。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会化学试剂分会归口。

本标准起草单位:北京化学试剂研究所、湖南化学试剂总厂。

本标准主要起草人:刘冬霓、关瑞宝、强京林、郝玉林、王素芳、尹兆武。

本标准于 1965 年首次发布,1977 年第一次修订,1988 年第二次修订。

化 学 试 剂

水分测定通用方法 卡尔·费休法

1 范围

本标准规定了化学试剂中用卡尔·费休试剂测定微量水分的通用方法。

本标准适用于化学试剂产品中微量水分的测定。

本标准不适用能与卡尔·费休试剂的主要成分反应并生成水的样品以及能还原碘或氧化碘化物的样品中水分的测定。

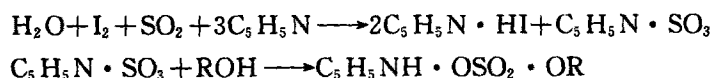
2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包含勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 6682—1992 分析实验室用水规格和试验方法(neq ISO 3696:1987)

3 原理

卡尔·费休试剂(碘、二氧化硫、吡啶和甲醇或乙二醇甲醚组成的溶液)能与样品中的水定量反应,反应式如下:



以合适的溶剂溶解样品(或萃取出样品中的水),用已知滴定度的卡尔·费休试剂滴定,用永停法或目测法确定滴定终点,即可测出样品中水的质量分数。

4 试剂

4.1 水

实验用水应符合 GB/T 6682—1992 中三级水规格。

4.2 4A 分子筛

在 $500^\circ\text{C} \pm 50^\circ\text{C}$ 的高温炉中灼烧 2 h,于干燥器(不得放干燥剂)中冷却至室温。

4.3 甲醇

分析纯。如水的质量分数大于 0.05%,用 4A 分子筛脱水,按每毫升溶剂 0.1 g 分子筛的比例加入,放置 24 h 以上。

4.4 乙二醇甲醚

分析纯。如水的质量分数大于 0.05%,用 4A 分子筛脱水,按每毫升溶剂 0.1 g 分子筛的比例加入,放置 24 h 以上。

4.5 碘

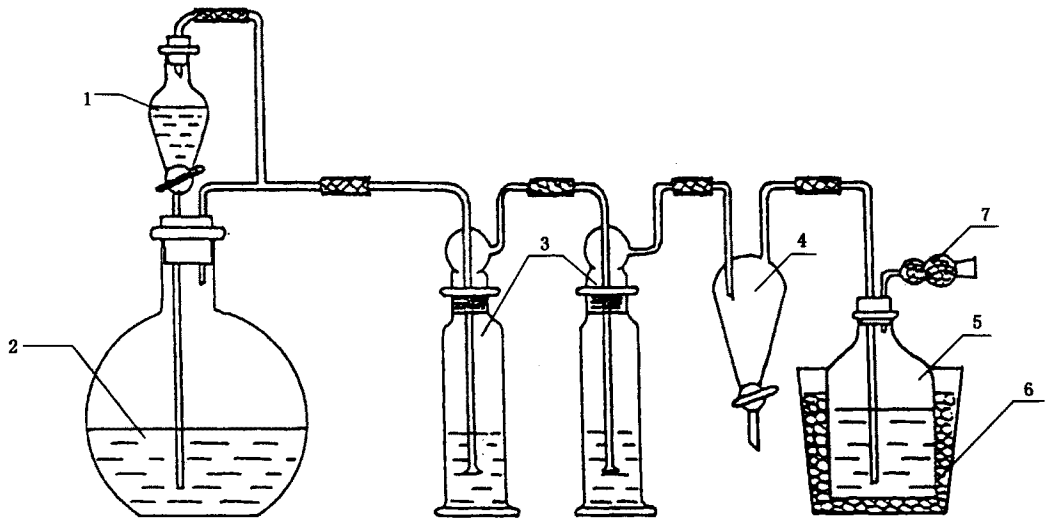
分析纯。于硫酸干燥器中干燥 48 h 以上。

4.6 吡啶

分析纯。如水的质量分数大于 0.05%,用 4A 分子筛脱水,按每毫升溶剂 0.1 g 分子筛的比例加入,放置 24 h 以上。

4.7 二氧化硫

用硫酸分解亚硫酸钠制得或由二氧化硫钢瓶直接取得。
二氧化硫制备及吸收装置见图 1。



- 1——浓硫酸；
- 2——亚硫酸钠饱和溶液；
- 3——浓硫酸洗瓶；
- 4——分离器；
- 5——盛有碘、吡啶、甲醇或乙二醇甲醚溶液的吸收瓶；
- 6——冰水浴；
- 7——干燥管。

图 1 二氧化硫制备及吸收装置示意图

4.8 卡尔·费休试剂

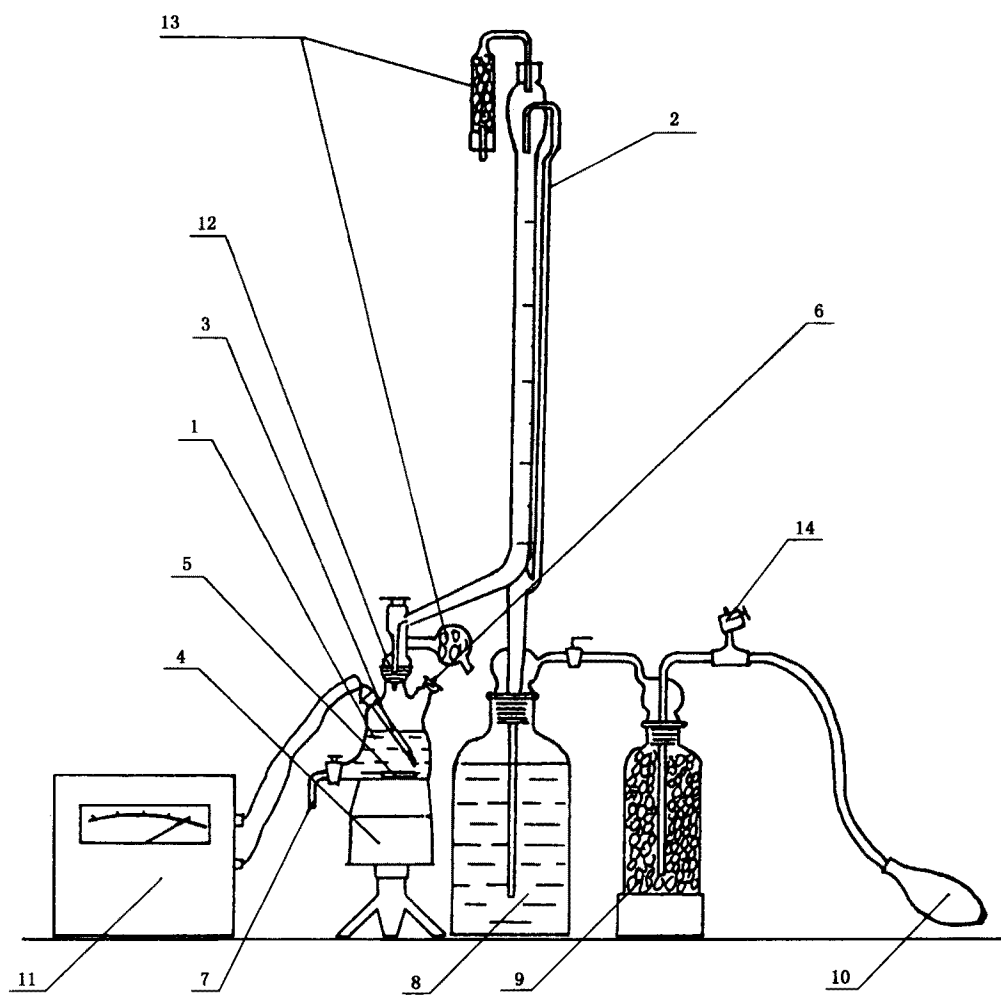
量取 670 mL 甲醇(或乙二醇甲醚),于 1 000 mL 干燥的磨口棕色瓶中,加入 85 g 碘,盖紧瓶塞,振荡至碘全部溶解,加入 270 mL 吡啶,摇匀,于冰水浴中冷却,缓慢通入二氧化硫,使增加的质量约为 65 g,盖紧瓶塞,摇匀,于暗处放置 24 h 以上。使用前标定卡尔·费休试剂的滴定度。

含有活泼羰基的样品水分测定应使用乙二醇甲醚配制的卡尔·费休试剂。

目前市场上有其他配方的卡尔·费休试剂出售,其中也包括不含吡啶的卡尔·费休试剂,使用者可依据样品性质选用。但应注意,选用后的测定结果应与按本标准规定配制的卡尔·费休试剂测定结果一致,如不一致,应以按本标准配制的卡尔·费休试剂测定结果为准。

5 滴定装置

滴定装置见图 2。



- 1——反应瓶；
- 2——自动滴定管，分度值为 0.05 mL；
- 3——铂电极；
- 4——电磁搅拌器；
- 5——搅拌子；
- 6——进样口；
- 7——废液排放口；
- 8——试剂贮瓶；
- 9——干燥塔；
- 10——压力球；
- 11——终点电测装置；
- 12——磨口接头；
- 13——硅胶干燥管；
- 14——螺旋夹。

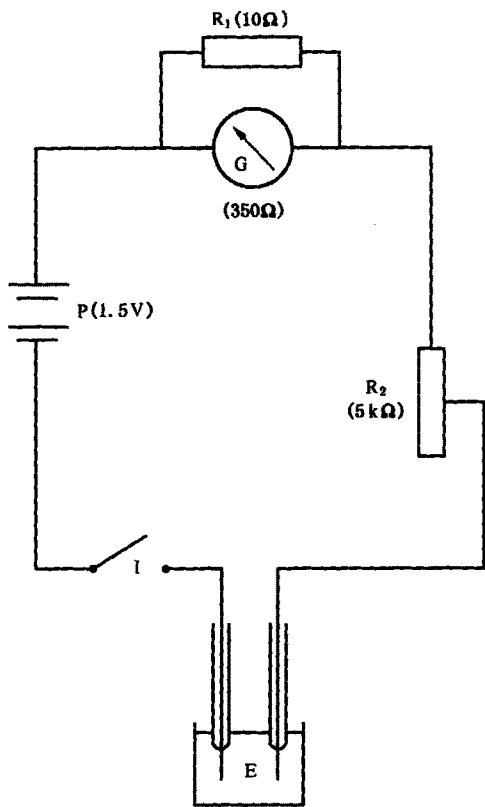
图 2 滴定装置示意图

安装前，玻璃器皿均应于约 130℃ 的电烘箱中干燥。

滴定装置应注意密封，凡与空气相通处均应与硅胶干燥管相连。

目前市场上已有“卡尔·费休法水分测定仪器”出售，使用者也可按仪器性能进行选用。

终点电测装置线路方框图，见图 3：



P——电池；
I——开关；
E——铂电极；
R₁ 和 R₂——电阻；
G——微安表。

图 3 终点电测装置线路方框图

6 测定

6.1 终点的确定

6.1.1 永停法

永停法确定终点，其原理为：在浸入溶液中的两铂电极间加一电压，若溶液中有水存在，则阴极极化，两电极之间无电流通过。滴定至终点时，溶液中同时有碘及碘化物存在，阴极去极化，溶液导电，电流突然增加至一最大值，并稳定 1 min 以上，此时即为终点。

6.1.2 目测法

目测法确定终点，其原理为：滴定至终点时，因有过量碘存在，溶液由浅黄色变为棕黄色。

6.2 卡尔·费休试剂滴定度的标定

6.2.1 用水标定卡尔·费休试剂滴定度

于反应瓶中加入一定体积的甲醇(浸没铂电极)，在搅拌下用卡尔·费休试剂滴定至终点。加入 0.01 g 水，精确至 0.000 1 g，用卡尔·费休试剂滴定至终点，并记录卡尔·费休试剂的用量(V)。

卡尔·费休试剂的滴定度 T_1 ，数值以“g/mL”表示，按式(1)计算：

$$T_1 = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

m ——加入水的质量的数值，单位为克(g)；

V ——滴定 0.01 g 水所用卡尔·费休试剂体积的数值,单位为毫升(mL)。

6.2.2 用水标准溶液标定卡尔·费休试剂滴定度

6.2.2.1 水标准溶液(0.002 g/mL)的制备

称取 0.2 g 水,精确至 0.000 1 g,置于 100 mL 容量瓶中,用甲醇稀释至刻度,摇匀。临用前制备。

6.2.2.2 标定方法

于反应瓶中加入一定体积的甲醇(浸没铂电极),在搅拌下用卡尔·费休试剂滴定至终点。再加入 5.0 mL 甲醇(应与制备水标准溶液所用的甲醇是同一瓶的),用卡尔·费休试剂滴定至终点,并记录卡尔·费休试剂的用量(V_1),此为水标准溶液的溶剂空白。加入 5.0 mL 水标准溶液,用卡尔·费休试剂滴定至终点,并记录卡尔·费休试剂的用量(V_2)。

卡尔·费休试剂的滴定度 T_2 ,数值以“g/mL”表示,按式(2)计算:

$$T_2 = \frac{5.0 \times c}{V_2 - V_1} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- 5.0——加入水标准溶液体积的数值,单位为毫升(mL);
- c ——水标准溶液浓度的准确数值,单位为克每毫升(g/mL);
- V_1 ——滴定溶剂空白时卡尔·费休试剂体积的数值,单位为毫升(mL);
- V_2 ——滴定水标准溶液时卡尔·费休试剂体积的数值,单位为毫升(mL)。

6.3 样品中水分的测定

于反应瓶中加入一定体积的甲醇或产品标准中规定的溶剂(浸没铂电极),在搅拌下用卡尔·费休试剂滴定至终点。迅速加入产品标准中规定量的样品,用卡尔·费休试剂滴定至终点。

样品中水的质量分数 w ,数值以“%”表示,按式(3)或式(4)计算:

$$w = \frac{V_1 T}{m} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

或

$$w = \frac{V_1 T}{V_2 \rho} \times 100 \dots\dots\dots (4)$$

式中:

- V_1 ——滴定样品时卡尔·费休试剂体积的数值,单位为毫升(mL);
- T ——卡尔·费休试剂的滴定度的准确数值,单位为克每毫升(g/mL);
- m ——样品质量的数值,单位为克(g);
- V_2 ——液体样品体积的数值,单位为毫升(mL);
- ρ ——液体样品的密度,单位为克每毫升(g/mL)。
