

卡尔费休试剂

★ 简介

★ 卡尔费休滴定法

容量法、库仑法的适用范围
卡尔费休滴定的结果计算
体系中水分及有机溶剂的影响

★ 卡尔费休应用范围

可以直接测定的主要无机和有机化合物
不能直接测定的主要无机和有机化合物

★ 不同化合物中的水分检测

样品的处理原则
试剂的处理
样品的取样量
标准水的使用
化合物的测定实例
食品及药物中水分含量的测定

★ 卡尔费休常见问题的处理

★ 影响测定精度的几个原因

★ 阿拉丁系列卡尔费休试剂



阿拉丁试剂 晶纯品质

简介

测定溶剂、纸张、油品、医药、电镀、涂料以及其它产品中的水份含量成为现代产品质量控制中重要的一部分内容。如无水有机溶剂体系、须干燥储存的油品、医药和涂料等产品中，微量水的存在都会对体系的稳定性、效用产生很大的影响，因此必须将水控制在一个相当低的含量，这时就需要快捷实用的微量水分测定技术来监测其中的水分。卡尔费休滴定正满足了这种要求，是精确且简便实用的微量水分测定方法。

水分测定常用的方法

烘干称重法——烘干法的优点是对设备要求不严。但它的缺点也是明显的，烘干法费时、费力，综合费用并不低，尤其对于含水量较小的样品，所需样品量大，且检测结果并不精确可靠。

红外水分仪——检测原理与烘干称重的方法相同，相对于传统方法，结果更加精确，但在检测中一些挥发性样品也会被计算为水分。

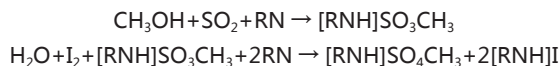
气相色谱法——灵敏度大大提高，可以检测到 100ppm 左右，甚至更低，但是对固体样品，特别是无机固体样品不方便检测。

卡尔费休滴定法——这是一种检测水分的专一性方法，检测速度很快，灵敏度很高，而且针对大多数不同的样品都有相应的检测方法，具有很广泛的适用性。

卡尔费休滴定法

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、固体和气体样品中的含水量。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。

Karl-Fischer 在最初的研究中借鉴了 Bunsen 反应上述反应是可逆的，为了使反应向正方向移动并定量进行，须加入碱性物质（吡啶），体系最佳的 pH 值范围是 5-7。基于 Karl-Fischer 的发现，在 1979 年，Eugen Scholz 博士的领导下，他的小组发现了用以替代吡啶的更好的碱，并研究出了 KF 反应的两步反应机理。从此，我们确定了卡尔费休试剂中必要的化学成分及其作用，从而为今后的卡尔费休滴定在不同领域中的应用建立了试剂化学配方。滴定机理如下：



卡尔费休试剂的成分及作用

卡尔费休试剂中的化学成分：醇、二氧化硫、碘、碱。醇在反应中是一个具有亲核攻击能力基团的物质。最合适的醇就是甲醇，因为其反应活性最强，并能提供一个良好的质子活性体系；碱在滴定过程中所起到的作用是中和反应中产生的酸性物质，保证体系在合适的 pH 范围中进行，它还要易与碘、二氧化硫结合，以降低二者蒸气压的作用。Dr. Eugen Scholz 通过研究发现，吡啶并不是最合适的碱性物质。因为吡啶的碱性弱，因此在反应中不能把产生的酸性物质完全中和，这就造成了卡尔费休反应速率的缓慢。太强的碱性物质又会使体系的 pH 太高，产生副反应。早期的卡尔费休试剂：甲醇，二氧化硫，碘，吡啶。但随着发展，针对不同的应用，醇的种类也有所增加。而吡啶也被更好的碱性物质所取代。

卡尔费休滴定法

容量法：其体系分为滴定剂和溶剂，样品加入到溶剂系统中，滴定剂对样品进行滴定。容量法卡尔费休试剂分为：单组分试剂——将必需的化学成分集中一个体系中（滴定剂），溶剂提供的是样品的载体；双组分试剂——将必需的化学成分分配到两个体系中（滴定剂、溶剂），这样就使试剂的保质期变长，并且使滴定的反应速度加快。

库仑法：库仑法滴定是一种滴定技术，KF 反应所需的 I_2 是通过 I 离子在阳极被氧化而产生的：阳极反应式为： $2\text{I}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{I}_2$ 。库仑法卡尔费休试剂分为：按仪器类型分有隔膜试剂无隔膜试剂；按功能类型分阳极液试剂阴极液试剂。

容量法、库仑法的适用范围

常规情况下以所测样品的含水量的多少进行划分的：容量法适合于检测 1mg-100mg 的水分；库仑法适合于检测 10ug-10mg 的水分。针对一些特殊的样品，应该灵活的进行区分如：测醛类样品的含水量，应使用容量法。测难溶的物时，需要使用较多氯仿，二甲苯增溶，应使用容量法。测不溶的粘性物质，应使用容量法。

卡尔费休滴定的结果计算

WE= 试剂的滴定度，单位：mg/ml

a= 试剂的耗用量（体积 ml），通过实验所获得的最基本的数据

e= 被测样品的质量，单位：mg

水的质量 = a*WE

含水量结果 $W = [(a * WE) / e] * 100\%$

体系中水分及有机溶剂的影响

水分含量的影响：体系的水含量会对卡尔费休的化学计量产生影响，如果体系的水含量超过 1mol/L，则化学反应就会趋向于这时候 2mol 的水消耗 1mol 的碘，这对反应结果会产生很大的影响。因此在检测中应当注意体系中水含量。

有机溶剂含量的影响：在甲醇或乙醇体系（质子体系）中，水和碘能够按照 1：1 的化学计量方式进行反应，而在质子惰性体系中，水和碘会按照大于 1：1 的化学计量方式进行反应。随着醇的碳链的增长，这种惰性会越来越强。

KarlFischer 辅助试剂及作用：氯仿，二甲苯，其作用是脂肪类，油类等难溶于甲醇的物质提供一个良好的溶解体系。另外氯仿还为无机盐类中的水分提供一个良好的分散体系；甲酰胺，为粘稠，不溶类的物质提供一个分散体系，并萃取物质中的水分，使其较快的参与反应中来。如：苯酚尿素甲醛树脂，常规状况下，测定水含量需要 30 分钟，而在高温下，加入甲酰胺只需要 4-6 分钟。可以溶解极性样品；酸，碱，调节体系的 pH 值，使其在合适的范围内进行滴定。

卡尔费休滴定的辅助手段

温度控制：低温——对于有些氧化性很强的物质，存在常温下不断的消耗碘的副反应，低温能够较好的抑制这种副反应，这时便采用低温的方式进行检测。高温——对于一些难溶物质，如塑料、食品、蛋白质，在高温下有利于内部水分的分散，配合甲酰胺，其滴定时间会大大缩短。试剂与样品不直接接触：特殊的库仑法测定——卡氏炉

卡尔费休应用范围

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无机和有机化合物

无机化合物

(1). 有机酸：Na(CH₃)SO₄，Ba(OOCCH₃)₂，K₂C₂O₄，VO₂(OOCCH₃)₂，Na₂C₂H₄O₆

(2). 无机酸：NH₄PO₄，CaCl₂，NaHSO₄，Na₂SO₄，KF，NH₄NO₃，MgSO₄，Na₂SO₄，KSCN，FeSO₄，Al₂(SO₄)₃·KSO₄，

CaHPO₄，NaI，CaCO₃，FeF₃，VO₂(NO₃)₂

(3). 酸式氧化物 SiO₂，Al₂O₃

(4). 无机酸和酸酐 SO₂，HI，HF，HNO₃，HCN，H₂SO₄，HSO₃，NH₂

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 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无机和有机化合物

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). 磷酸 反应不完全
- (12). 甲基硅烷醇 (R_3SiOH) 与费休试剂定量反应
- (13). 硫代硫酸盐 同上
- (14). 二氧化锡 同上
- (15). 二氧化氧锆 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). Dimethyl Lnred 凝聚

总结：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。

不同化合物中的水分检测

样品的处理原则

对于不同的样品而言，使用卡尔费休进行水分测定，对于选择什么试剂，选用什么仪器。应遵循几个原则：

- 1、要尽量保证样品在体系中能够溶解，通过选择合适的溶剂或添加增溶剂等方法来实现。
- 2、如果样品属于不溶物质，那么应通过一些辅助方法或加入辅助试剂，让样品的水分能够充分的分散到体系当中。
- 3、样品不能与试剂发生干扰卡尔费休化学计量的副反应，如果发生副反应，应选用合适的试剂，辅助试剂来抑制这种副反应，或者选择辅助设备进行检测。
- 4、应根据样品的特性来选择合适的仪器。

试剂的处理

在使用中，对现成的卡尔费休试剂进行适当的处理，可节约操作时间，并方便使用，所以针对自己的样品，应配制合适的测试体系。

- 1、减少试剂本身的含水量。将分子筛灼烧后，加入到溶剂（容量法）中。可以降低溶剂体系中的含水量，以减少预滴定的时间并可节约滴定剂。
- 2、配制溶解能力较强的试剂。将试剂（容量法的溶剂，库伦法的阳极液）与氯仿或二甲苯混合，要注意氯仿的含量不能使滴定中的化学计量改变。
- 3、配制具有缓冲能力的试剂。对于较强酸性（碱性）样品或者在库仑法中使用，可以另外配制缓冲试剂。将固体的缓冲物质与试剂混合（容量法的溶剂，库伦法的阳极液）加入固体的缓冲物质的量要根据自己的样品进行计算。

样品的取样量

控制每次检测样品的量对卡尔费休滴定具有很重要的意义，并能帮你选择合适的检测方式。

- 1、样品的最小量。每次取样的最小量至少要保证其含水量大于仪器的分辨率，以及考虑到漂移所带来的影响。容量法水分仪的分辨率与滴定管的分辨率，试剂的滴定度有关。库仑法水分仪的分辨率与最小电流有关。
- 2、样品的最大量。每次取样的最大量要保证其含水量不会超过体系的水容量（容量法），试剂所能测定最大含水量（库仑法）以及滴定杯的容量。如果样品与试剂存在副反应或 pH 值太高（太低），还要考虑到这些因素，加样量的范围要相应的变窄。

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。

取样量参考数据：试样含水量和取样量，0-10 ppm，2-5 ml；10-100 ppm，1-2 ml；100-1000 ppm，0.1-1 ml；> 1000 ppm，< 0.1 ml。从表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。

标准水的使用

由于卡尔费休试剂的滴定度会随时间的变化而变化，因此，就需要我们对试剂和整个仪器系统进行标定。最普遍的方法就是使用蒸馏水进行标定，但使用蒸馏水有一个很大的缺点，由于进样量往往都很小，容易产生较大的误差。所以，建议使用已经商品化的标准水试剂。选择标准水试剂大致可以按照所使用的仪器进行选择。

化合物的测定实例

(1) 烃、醇、醚

烃类、醇类对 KF 试剂的影响是不存在的。但是在滴定中需要注意的是溶解性的问题，小分子的烃类可以在甲醇中溶解，但是长链及多环烃类需要使用长链醇，氯仿这类物质作为溶剂，以提高样品的溶解能力。C8-C15 的烃类样品可以加入 1- 丙醇溶解样品。C20 以上的烃类、醇类或醚类样品需加入氯仿来溶解样品。需要注意的是，当加入氯仿作为增溶剂的条件下，甲醇的含量不能低于 35%*。否则会影响到化学计量，如果是库仑仪，整个滴定体系的导电能力会下降，也会影响到结果。

(2) 卤代烃

卤代烃中的水分可以直接用 KF 试剂进行测定。对 C10 以上的卤代烃，需要加入增溶剂。在实际应用工业检测中，可能要注意，工业化生产出的卤代烃可能含有游离氯，氯具有氧化性，因此 (HRN)I 中的碘可能会被氧化成单质碘。这样碘又可以与水反应，这种状况下，测定结果会小于实际的含水量。一般加入 1- 十四烯的效果非常好，其双键能与游离氯加成。消除氯的影响。这时要考虑溶解性问题。需向体系中加入氯仿。

(3) 酚

大多数的酚类都可以直接滴定，但是较大分子量的酚，氨基酚在检测中会遇到问题。在检测一些苯酚的衍生物时（如：2- 硝基酚；3- 溴苯酚），出现无法达到终点的情况，碘一直在消耗。通过研究发现，加入酸性物质可以抑制这种反应，其机理我们尚不清楚，我们推测碘将这类化学物质氧化，从而在宏观上出现了碘在不断消耗的现象。而这种反应与 pH 值有很大的关系。所以要加入酸性物质，将体系的 pH 值调至酸性范围，抑制碘被消耗。在检测这类物质时，容量法要更优于库仑法。

(4) 酮

酮类的水分测定需要使用特殊的 KF 试剂，因为酮可以和醇发生缩酮。为了抑制这个反应，我们需要选择亲核攻击能力较合适的醇类代替甲醇，如：作为反应的体系，这种醇具有足够的亲核攻击能力，去攻击二氧化硫中的 S 原子。完成 KF 反应的第一步，而它同时没有足够的力量进攻酮类物质中的双键碳原子。

(5) 醛

醛类的物质不但具有类似于酮类的缩合反应，还存在其它反应，在这种状况下，一些基团的吸电子能力直接影响着反应方向。因此，当基团的吸电子能力足够强时，会让反应方向偏向从右向左。所以在我们的醛酮试剂中选择了几种醇类，对这种反应有很好的抑制作用。如：氯乙醇

(6) 羧酸

测定羧酸的含水量，需要对羧酸进行中和，保证系统的 pH 值在 5-7 之间，所以需要加入缓冲物质，如咪唑等。大多数羧酸可以直接在已经加入缓冲剂的常规体系中滴定。但是，对于甲酸，乙酸还要考虑到羰基碳很容易受到亲核攻击，所以，我们同样需要在滴定醛酮的环境中对它进行检测。

(7) 羧酸酯、盐

羧酸酯可以在常规体系中直接进行滴定。但酯类的溶解需要通过添加增溶剂来处理。如：丙烯酸乙酯，这是一个 C5 的羧酸酯，但基本上就需要 1- 丙醇或氯仿来增溶。羧酸盐的滴定同样也不存在副反应，但是其溶解能力通常要比酯类还差，因此需要采用一些辅助手段，加入甲酰胺，在高温下甲酰胺能够快速的从这类物质中将水萃取出来，从而缩短滴定时间。

(8) 含 N 化合物

含 N 的化合物，可以按照其性质分为三类。弱碱性物质，这类物质基本上就是一些杂环含 N 化合物，一般都可以在常规的体系中进行滴定。强碱性物质，这类物质基本上就是脂肪胺，这类物质在加入到常规的 KF 系统中会引起 pH 值得变化，在碱性环境下，碘单质会被消耗，从而引起结果偏大。因此需要加入酸性缓冲物质以调节系统的 pH 直到合适的范围。有副反应的物质，这类物质较多的就是芳香胺及部分二胺。其机理尚未清楚，其中可能存在芳香胺被甲基化的反应，因此我们应保证体系在酸性条件下进行，从而抑制 N 的进攻性反应。

(9) 含 S 化合物

大多数含硫的化合物能够在常规体系中直接进行性。但硫醇会被碘氧化，消耗碘，从而使结果含水量偏高。 $2RSH + I_2 \rightarrow RSSR + 2HI$ 因此我们需要加入 N- 乙基顺丁烯二酰亚胺，以消除这种情况。但是我们要注意，N- 乙基顺丁烯二酰亚胺与 -SH 反应后的物质会具有碱性，这会使体系的 pH 值升高，因此，我们同时需要加入酸性物质对系统进行 pH 调节。

(10) 含 B 化合物

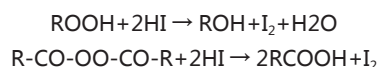
硼酸与甲醇容易发生酯化反应，在这个反应中，会释放出水分。由于甲醇的反应活性很强，所以为了抑制这种副反应，我们应该选择测定醛酮类样品时所用的试剂（即不含甲醇的试剂）。三氧化二硼，偏硼酸 (HBO_2) 和硼砂 ($Na_2B_4O_7$) 都会有类似的反应存在。在测定这些物质时，都应该考虑使用特殊试剂。

(11) 硅烷醇

硅烷醇，其中的羟基会与甲醇产生醚化。因此，硅烷醇的滴定需要在醛酮类的溶剂中进行。同时这类物质也需要氯仿作为增溶剂，保证样品的高度分散。

(12) 过氧化物

在有机过氧化物物质中存在两种反应



对于第一种反应，不会影响到 KF 滴定。第二个反应，较为合适的方式就是降低温度，让体系在低温下进行滴定，从而能够使此反应速度降低。

(13) 无机盐

无机盐中的水分可以按照物理方式分为：结晶水和内含水，这两种水的检测，应考虑到水分的分散性，加入甲酰胺，并升高体系温度，都有利于加快水分检测的速度；吸附水，这种水分的检测，应在含有氯仿的体系中进行检测，因为氯仿能够较好的抑制无机盐在醇中的溶

解，这样就提高了吸附水在醇中的分散度。铜盐在检测时需要引起注意，因为铜离子会使电极产生一个假信号，加入后，仪器会马上出现一个滴定终点，因此需要在氯仿含量较高的环境中进行，并且使用容量法滴定。

(14) 无机酸

在测定无机酸时应注意两点：无机酸会将体系的 pH 值降低，这会使整个反应的速度变慢。因此须对无机酸进行中和，使其加入到滴定体系当中来时，仍然能保持体系 5-7 的 pH 值范围。强酸还需要在加入前就进行中和的前处理。使用 50ml 吡啶，溶解 5g 待测样品，并用甲醇稀释到 100ml，取样检测。因此，这必然会引入其他试剂中的水分，所以，还要对用于前处理的试剂进行空白滴定。酸会与甲醇产生酯化反应，因此需要在无甲醇的介质中滴定。

(15) 氯仿的含量

由于 KF 水分仪的检测是通过电化学进行计量的，所以，滴定体系也要求是一个质子活性体系，在这种情况下，非极性物质的含量直接决定了电化学计量能否正常进行。通常，只要保证体系的甲醇含量在 35% 以上，就可以使电化学计量保持在正常范围内。在库仑法中，这种影响更明显，因为在测定中，不但滴定终点通过电化学方式检测，在反应过程中，一直存在着电化学氧化、还原反应，因此这种质子活性更为重要。质子惰性体系会影响正确的计量。所以，在库仑法中，要避开大量使用这类增溶剂，氯仿的含量不能超过 30%。

食品及药物中水分含量的测定

对于食品中的水分含量，建议使用容量法进行滴定，由于食品中含有细胞结构，释放水分较缓慢，应通过一些辅助手段来进行检测，食品中很少会含有能引起副反应的物质。所以辅助手段主要的目的—一般都是增溶或促进水分散。

卡尔费休滴定法已经成为药品含水量测定的标准方法。如：欧洲药典 (Pharm.Europe)；美国药典 (USP) 欧洲药典中介绍了的卡尔费休试剂配置方法，但含有吡啶，有时候需要自己配制，但欧洲药典也允许使用其他试剂，而在美国药典中几乎没有这方面的限制。在药典中介绍了用于各种产品（欧洲药典 442 种，美国药典 285 种）分析的正确方法。

(1) 碳水化合物

碳水化合物主要以糖类为主，如：蔗糖，葡萄糖，麦芽糖，蜜糖，果糖（软糖），半乳糖，乳糖甘露糖醇，糖的替代物（山梨糖醇，木糖），淀粉。测定这些物质需要加入甲酰胺，并在高温下进行滴定。由于这类物质很容易污染库仑仪的电极，因此要使用容量法进行滴定。

操作步骤如下：

- 1、将 30ml 甲酰胺与甲醇的混合液作为滴定溶剂（甲酰胺的含量不能超过 50%），加入到滴定池中。
- 2、将滴定池加热到 50°C，并将体系滴定至干燥。
- 3、加入样品，样品量大约 300mg-500mg，进行滴定。

(2) 脂肪和脂肪类物质

食品中的脂肪类物质基本上都是食用油，如花生油，菜籽油，黄油，猪油，橄榄油等。测定这类物质，通过使用合适的溶剂体系就可以进行检测。

操作步骤如下：

- 1、将 30ml 溶解能力较强的溶剂，加入到滴定池中。
- 2、将体系滴定至干燥。
- 3、加入样品，样品量大约 300mg-500mg（库仑法），500mg-1g（容量法）进行滴定。

(3) 乳制品和蛋白质

乳制品和蛋白质产品也在一般的工作介质中滴定，但对于高脂的奶制品要适当的加入一些增溶剂，以提高溶解性，而牛奶脂肪乳浊液容易堆积在指示电极上，可用甲醇，甲酰胺，氯仿按照 1：1：1 的比例混合后作为工作介质。蛋白质的水分最好使用甲醇，甲酰胺的混合溶剂在高温下滴定。因此建议使用容量法滴定。

操作步骤如下：

- 1、将 30ml 混合溶剂加入到滴定池中。
- 2、将体系滴定至干燥。
- 3、加入样品，样品量大约 100mg-500mg 进行滴定。

(4) 蔬菜类食品

蔬菜类食品水分大部分在细胞中，常温下在甲醇中的释放速度很慢，而且不完全，所以要先对样品进行均质化处理，然后用甲醇和甲酰胺的混合介质进行滴定。这与碳水化合物的测定方式是一样的。

操作步骤如下：

- 1、将 30ml 甲酰胺与甲醇的混合液作为滴定溶剂（甲酰胺的含量不能超过 50%），加入到滴定池中。
- 2、将滴定池加热到 50°C，并将体系滴定至干燥。
- 3、加入样品，样品量大约 100mg-200mg，进行滴定。

(5) 面粉及其制品

对于谷物，面粉及其制品的测定，可以参照碳水化合物的测定进行滴定。如果使用库仑法，建议使用卡氏炉进行检测。

操作步骤如下：

- 1、将 30ml 甲酰胺与甲醇的混合液作为滴定溶剂（甲酰胺的含量不能超过 50%），加入到滴定池中。
- 2、将滴定池加热到 50°C，并将体系滴定至干燥。
- 3、加入样品，样品量大约 200mg-500mg，进行滴定。

如果使用卡氏炉炉温设置在 120-150°C 即可。

(6) 巧克力，糖果及口香糖

巧克力，糖果的测定可按照脂肪类物质的方法进行，并配合甲酰胺在高温下测定可以达到更理想的效果。口香糖要对样品进行前处理，

处理方式：取 5g 样品加入带有塞子的锥形瓶，加入 50ml 无水甲醇和磁力搅拌子，用塞子封好，磁力搅拌 4 小时，取另外一个带有塞子的锥形瓶，以同样的方式做空白，在测定时取 5ml 样品萃取液，加入滴定池中滴定，并做空白校正。

操作步骤如下：

1、取 30ml 溶解能力较强的溶剂，加入到滴定池中（加入 10ml 甲酰胺）。

2、将体系滴定至干燥（可加热至 50℃）。

3、加入样品，样品量大约 500mg-1g，进行滴定。

（7）草药的萃取物

草药的萃取物不能完全溶于甲醇，因此我们采用加入氯仿作为增溶剂来对样品进行滴定。

（8）栓剂

测定栓剂，最好使用含有氯仿的溶剂系统，并且在升高温度的条件下进行。

（9）药膏和霜类

药膏和霜类可以先进行样品前处理，处理方式：取 1.5g 样品加入带有塞子的锥形瓶，加入 50ml 无水甲醇 / 氯仿的混合溶剂和磁力搅拌子，用塞子封好，磁力搅拌 5-10 分钟，取另外一个带有塞子的锥形瓶，以同样的方式做空白，在测定时取 1ml 样品萃取液，加入滴定池中滴定，并做空白校正。

（10）与卡尔费休试剂有副反应的药物

阿莫西林，青霉素 -G- 普鲁卡因，青霉素 -G-Na，青霉素 -G-K，盐酸四环素，一水合盐酸多巴酚丁胺，盐酸降肾上腺素等，这类物质需要在缓冲体系中进行测定，体系中加入水杨酸后进行测定。

（11）药片样品

药片样品可以使用卡氏炉进行水分测定。如：胶囊 (120℃)；抗生素药片 (180℃)；泡腾片 (90℃)；维生素片剂 (120℃)；盐酸布比卡因 (200℃)；卡比多巴 (150℃)；盐酸奎宁 (135℃)；盐酸赛庚啶 (150℃)；安乃近 (150℃)；盐酸美噻吨 (180℃)，等等。

（12）静脉注射的粉剂

静脉注射的粉剂往往含水量很低，其每瓶的含水量往往低至 100ug，如果打开封口，取出样品进行检测，外界的水分会对实验结果造成很大的影响。如果是用注射器通过封口加入甲醇溶解，再对溶液进行检测，可以避开这一影响，但又要考虑到溶剂本身的含水量。因此我们注入干燥的阳极液作为溶剂，就避免了以上两种问题。

（13）含油和脂肪的化妆品

此类样品需在含有增溶剂的体系中测定

（14）爽身粉

此类样品中含有滑石粉或者氧化物，会与卡尔费休试剂发生副反应，建议采用卡氏炉进行测定。

（15）指甲油、指甲油去除剂

此类样品含有酮类物质，需要特殊的试剂测定。

（16）婴儿油、杏仁油

此类样品应在含有增溶剂的体系中测定，由于水分含量很少，建议使用库仑法进行测定。

（17）水压油、绝缘油、变压器油

此类样品应在含有增溶剂的体系中测定。

（18）电动机油、润滑油

此类样品的添加剂可能会与卡尔费休试剂发生副反应，建议使用卡氏炉进行测定，卡氏炉应该垂直放置。

（19）矿物油（原油，重油）

此类样品水分分布不均匀，需要进行匀化，并使用二甲苯作为增溶剂，最好使用容量法。

（20）涂料、油漆和粘合剂

颜料的吸附水可以使用常规的试剂测定，测定这类物质时，应该使用辅助试剂提高对样品溶解能力和水分的分散，基于这方面考虑，建议使用容量法测定。

（21）塑料

塑料对水的吸附很稳定，因此如果使用容量法对其进行测定，应尽量将样品粉碎成小颗粒，并通过加入甲酰胺，使其水分能够被充分萃取。但最好能够使用卡氏炉进行测定，在 120℃ -200℃ 下，水分能够被精确的测定出来。

卡尔费休常见问题的处理

卡尔费休测定的整个过程中，反应应该在一个完全与外界水分隔绝的密封体系中进行，以消除大气水分对实验结果带来的影响。虽然实际情况达不到这种理论上的完全密封。但是有效的隔绝以及仪器本身的校正功能都能保证检测结果具有可信性。如果仪器的密封被破坏，会使试剂的检测能力下降（滴定度下降）。其结果如：同样一个样品在隔了一段时间后再检测，含水量结果变大。或者相同的试剂所能检测的水分变小。

处理方法：电极容易被不溶物包裹污染，此时会出现过滴定的现象。此时只要将电极清洗后，就可以再次使用。体系的密封：1、检查密封面，更换密封垫。2、分子筛可能已经失效，更换新的分子筛。注意：指示剂要具有与分子筛等同的吸水能力，以保证其指示结果更加具有可信性。存在的其他问题 1、滴定速率太慢，分析引起滴定速率太慢的根本原因：体系 pH 值偏低；样品水分分散性差。2、含水量结果偏低，分析引起含水量结果偏低的根本原因：碘离子被氧化成碘单质；水的消耗量变大。3、终点消失或含水量结果偏大，分析引起终点消失的根本原因：碘的不断消耗；水的不断生成。较高的 pH 值会造成含水量偏大。

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以消除。在四氯化碳中包含大约 1% 的游离异氰酸钾盐，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无干扰物质存在，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

阿拉丁系列卡尔费休试剂

阿拉丁容量法单组份卡尔费休试剂

货号	名称	规格	销售价
K116410-500ml	单组份卡尔费休试剂（测醛酮类样品）5mg 水/ml，测水量较高样品 reagent for volumetric one-component KF titration in aldehydes and ketones (methanol-free titrating agent)	水当量 5mg 水/ml，测水量较高样品	259
K116411-500ml	单组份卡尔费休试剂（测醛酮类样品）2mg 水/ml，测水量较小样品 reagent for volumetric one-component KF titration in aldehydes and ketones (methanol-free titrating agent)	水当量 2mg 水/ml，测水量较小样品	259
K116413-500ml	单组份含吡啶卡尔费休滴定剂 5mg 水/ml，测水量较高样品 one-component reagent for volumetric Karl Fischer titration(pyridine-containing titrating agent)	5mg 水/ml，测水量较高样品	229

K116417-500ml	容量法单组份卡尔费休试剂 单组份油类测定用溶剂 水分 \leq 0.01%，测矿物油 one-component reagent for volumetric Karl Fischer titration	单组份油类测定用溶剂 水分 \leq 0.01%，测矿物油	75
K116414-500ml	单组份含吡啶卡尔费休滴定剂 2mg 水/ml，测含水量较低样品 reagent for volumetric one-component KF titration (pyridine-containing titrating agent)	2mg 水/ml，测含水量较低样品	299
K118707-500ml	单组份无吡啶卡尔费休滴定剂 2mg 水/ml，测含水量较低样品 one-component reagent for volumetric Karl Fischer titration(pyridine-free titrating agent)	2mg 水/ml，测含水量较低样品	229
K118708-500ml	容量法单组份无吡啶卡尔费休滴定剂 1mg 水/ml one-component reagent for volumetric Karl Fischer titration (pyridine-free titrating agent)	1mg 水/ml，测含水量微	219
K116415-500ml	单组份含吡啶卡尔费休滴定剂 1mg 水/ml，测含水量微小样品 one-component reagent for volumetric Karl Fischer titration(pyridine-containing titrating agent)	1mg 水/ml，测含水量微小样品	259
K116418-500ml	容量法单组份卡尔费休试剂 单组份酸性样品专用溶剂 水分 \leq 0.01% one-component reagent for volumetric Karl Fischer titration	单组份酸性样品专用溶剂 水分 \leq 0.01%	75
K116412-500ml	单组份卡尔费休试剂（测醛酮类样品） 1mg 水/ml，测水量微小样品 reagent for volumetric one-component KF titration in aldehydes and ketones (methanol-free titrating agent)	水当量 1mg 水/ml，测水量微小样品	259
K118706-500ml	容量法单组份卡尔费休试剂，5mg 水/ml，测水量较高样品 one-component reagent for volumetric Karl Fischer titration(pyridine-free titrating agent)	5mg 水/ml，测水量较高样品	229

阿拉丁容量法双组份卡尔费休试剂

货号	名称	规格	销售价
K123000-500ml	容量法双组份卡尔费休试剂 5mg 水/ml, 测含水量较高样品 ,A 液 titrant-component for volumetric Karl Fischer titration	5mg 水/ml, 测含水量较高样品 ,A 液	159
K123004-500ml	容量法双组份卡尔费休试剂 1mg 水/ml, 测含水量较低样品 , A 液 titrant-component for volumetric Karl Fischer titration	1mg 水/ml, 测含水量较低样品 , A 液	159
K123001-500ml	容量法双组份卡尔费休试剂 5mg 水/ml, 测含水量较高样品 ,B 液 titrant-component for volumetric Karl Fischer titration	5mg 水/ml, 测含水量较高样品 ,B 液	159
K123002-500ml	容量法双组份卡尔费休试剂 2mg 水/ml, 测含水量较低样品 ,A 液 titrant-component for volumetric Karl Fischer titration	2mg 水/ml, 测含水量较低样品 ,A 液	159
K123003-500ml	容量法双组份卡尔费休试剂 2mg 水/ml, 测含水量较低样品 ,B 液 titrant-component for volumetric Karl Fischer titration	2mg 水/ml, 测含水量较低样品 ,B 液	159
K123005-500ml	容量法双组份卡尔费休试剂 1mg 水/ml, 测含水量较低样品 , B 液 titrant-component for volumetric Karl Fischer titration	1mg 水/ml, 测含水量较低样品 , B 液	159

阿拉丁库仑法卡尔费休试剂

货号	名称	规格	销售价
K116424-25ml	库仑法安全型阴极用卡尔费休试剂 不含甲醇、氯仿和四氯化碳 analyte for coulometric Karl Fischer titration. Suitable for cells with and without diaphragm	不含甲醇、氯仿和四氯化碳	59
K116422-250ml	库仑法醛酮测定阳极用卡尔费休试剂 也可用作无隔膜电解液 analyte for coulometric Karl Fischer titration. Suitable for cells with and without diaphragm	也可用作无隔膜电解液	218.79
K116425-25ml	库仑法醛酮测定阴极用卡尔费休试剂 用作有隔膜阴极电解液 analyte for coulometric Karl Fischer titration. Suitable for cells with and without diaphragm	用作有隔膜阴极电解液	59
K119809-25ml	库仑法通用型阴极用卡尔费休试剂 用作有隔膜式阴极电解液 analyte for coulometric Karl Fischer titration. Suitable for cells with and without diaphragm	用作有隔膜式阴极电解液	59
K116423-250ml	库仑法安全型阳极用卡尔费休试剂 不含甲醇、氯仿 analyte for coulometric Karl Fischer titration. Suitable for cells with and without diaphragm	不含甲醇、氯仿	218.79
K116419-250ml	库仑法无隔膜卡尔费休试剂 用作电解液 analyte for coulometric Karl Fischer titration. Suitable for cells with and without diaphragm	用作电解液	218.79
K116420-250ml	库仑法通用型阳极用卡尔费休试剂 用作有隔膜式阳极电解液 analyte for coulometric Karl Fischer titration. Suitable for cells with and without diaphragm	用作有隔膜式阳极电解液	218.79
K116421-250ml	库仑法含吡啶阳极用卡尔费休试剂 完全按 G8 7600-87 配制 analyte for coulometric Karl Fischer titration. Suitable for cells with and without diaphragm	完全按 G8 7600-87 配制	218.79
K119811-25ml	库仑法含吡啶阴极用卡尔费休试剂 完全按 G8 7600-87 配制 analyte for coulometric Karl Fischer titration. Suitable for cells with and without diaphragm	完全按 G8 7600-87 配制	59

欢迎随时登陆 www.aladdin-e.com 查询更多产品信息
或致电 400-620-6333，我们的客服人员竭诚为您服务