

## 前 言

本标准是对 GB/T 1600—1979(1989)《农药水分测定方法》的修订。修订后的标准中卡尔·费休化学滴定法等效采用了国际农药分析协作委员会 CIPAC MT30.1《卡尔·费休》法,同时补充了卡尔·费休-库仑滴定仪器测定法,共沸蒸馏法等效采用了 CIPAC MT30.2《Dean and Stark》法。

本标准与 CIPAC MT30.1《卡尔·费休》法及 CIPAC MT30.2《Dean and Stark》法的主要差异为:

1 卡尔·费休法的滴定装置中,将 CIPAC MT30.1 中规定的 25 mL 自动滴定管改为 10 mL 自动滴定管。

2 卡尔·费休法使用的试剂中增加了无吡啶试剂。

3 共沸蒸馏法中,将使用的甲苯试剂由经干燥改为分析纯。

4 补充了卡尔·费休-库仑滴定仪器测定法。

本标准与原国家标准 GB/T 1600—1979(1989)的主要差异为:

1 删去了化学滴定法(卡尔·费休法)中的目测终点法。

2 卡尔·费休法使用的试剂中增加了无吡啶试剂。

3 共沸蒸馏法中,增加了在冷凝器顶部塞一疏松棉花团的要求,以防大气中水分的冷凝。

4 共沸蒸馏法中,加热回流速度由原来的每秒 2 滴~3 滴改为每秒 2 滴~5 滴。

5 补充了卡尔·费休-库仑滴定仪器测定法。

本标准自实施之日起,代替 GB/T 1600—1979(1989)《农药水分测定方法》。

本标准由国家石油和化学工业局提出。

本标准由全国农药标准化技术委员会归口。

本标准负责起草单位:沈阳化工研究院。

本标准参加起草单位:淄博科森仪器公司、淄博中惠仪器有限公司。

本标准主要起草人:高晓晖、武铁军。

本标准于 1981 年 1 月 1 日首次发布。

本标准为第一次修订。

本标准委托全国农药标准化技术委员会秘书处负责解释。

## 1 适用范围

本标准适合于农药原药及其加工制剂中水分的测定。

## 2 检验方法

### 2.1 卡尔·费休法

#### 2.1.1 卡尔·费休化学滴定法

##### 2.1.1.1 方法提要

将样品分散在甲醇中,用已知水当量的标准卡尔·费休试剂滴定。

##### 2.1.1.2 试剂和溶液

无水甲醇:水的质量分数应 $\leq 0.03\%$ 。取 5 g~6 g 表面光洁的镁(或镁条)及 0.5 g 碘,置于圆底烧瓶中,加 70 mL~80 mL 甲醇,在水浴上加热回流至镁全部生成絮状的甲醇镁,此时加入 900 mL 甲醇,继续回流 30 min,然后进行分馏,在 64.5℃~65℃收集无水甲醇。使用仪器应预先干燥,与大气相通的部分应连接装有氯化钙或硅胶的干燥管;

无水吡啶:水的质量分数应 $\leq 0.1\%$ 。吡啶通过装有粒状氢氧化钾的玻璃管。管长 40 cm~50 cm,直径 1.5 cm~2.0 cm,氢氧化钾高度为 30 cm 左右。处理后进行分馏,收集 114℃~116℃的馏分;

碘:重升华,并放在硫酸干燥器内 48 h 后再用;

硅胶:含变色指示剂;

二氧化硫:将浓硫酸滴加到盛有亚硫酸钠(或亚硫酸氢钠)的糊状水溶液的支管烧瓶中,生成的二氧化硫经冷井(如图 1)冷至液状(冷井外部加干冰和乙醇或冰和食盐混合)。使用前把盛有液体二氧化硫的冷井放在空气中气化,并经过浓硫酸和氯化钙干燥塔进行干燥。

酒石酸钠;

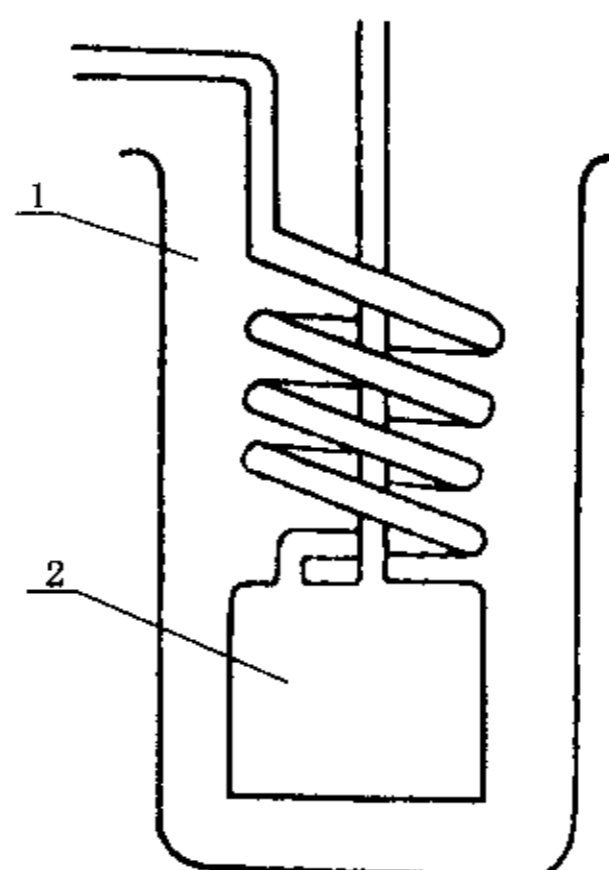
卡尔·费休试剂(有吡啶):将 63 g 碘溶解在干燥的 100 mL 无水吡啶中,置于冰中冷却,向溶液中通入二氧化硫直至增重 32.3 g 为止,避免吸收环境潮气,补充无水甲醇至 500 mL 后,放置 24 h。此卡尔·费休试剂的水当量约为 5.2 mg/mL。也可使用市售的无吡啶卡尔·费休试剂。

##### 2.1.1.3 仪器

滴定装置见图 2。

试剂瓶:250 mL,配有 10 mL 自动滴定管,用吸球将卡尔·费休试剂压入滴定管中,通过安放适当的干燥管防止吸潮。

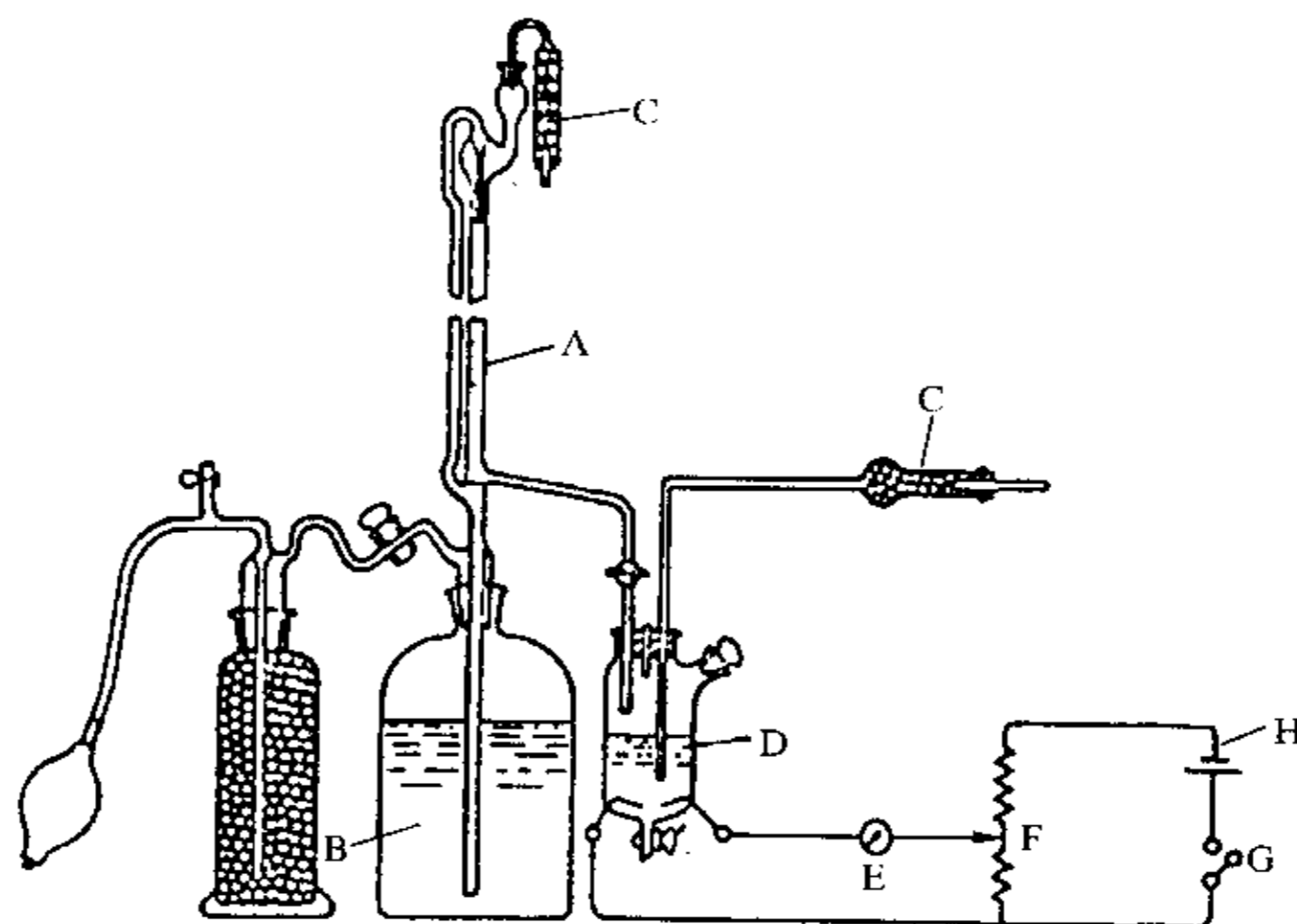
反应瓶:约 60 mL,装有两个铂电极,一个调节滴定管尖的瓶塞,一个用干燥剂保护的放空管,待滴定的样品通过入口管或可以用磨口塞开闭的侧口加入,在滴定过程中,用电磁搅拌。



1—广口保温瓶；2—250 mL 冷片

图 1 冷井

1.5 V 或 2.0 V 电池组：同一个约 2 000  $\Omega$  的可变电阻并联。铂电极上串联一个微安表。调节可变电阻，使 0.2 mL 过量的卡尔·费休试剂流过铂电极的适宜的初始电流应不超过 20 mV 产生的电流。每加一次卡尔·费休试剂，电流表指针偏转一次，但很快恢复到原来的位置，到达终点时，偏转的时间持续较长。电流表：满刻度偏转不大于 100  $\mu\text{A}$ 。



A—10 mL 自动滴定管；B—试剂瓶；C—干燥管；D—滴定瓶；E—电流计或检流计；

F—可变电阻；G—开关；H—1.5 V~2.0 V 电池组

图 2 滴定装置

#### 2.1.1.4 卡尔·费休试剂的标定

##### a) 二水酒石酸钠为基准物

加 20 mL 甲醇于滴定容器中，用卡尔·费休试剂滴定至终点，不记录需要的体积，此时迅速加入 0.15 g~0.20 g (精确至 0.000 2 g) 酒石酸钠，搅拌至完全溶解 (约 3 min)，然后以 1 mL/min 的速度滴加卡尔·费休试剂至终点。

卡尔·费休试剂的水当量  $c_1$  (mg/mL) 按式(1)计算：

$$c_1 = \frac{36 \times m \times 1\,000}{230 \times V} \dots\dots\dots(1)$$

式中：230——酒石酸钠的相对分子质量；

36——水的相对分子质量的2倍；

$m$ ——酒石酸钠的质量，g；

$V$ ——消耗卡尔·费休试剂的体积，mL。

#### b) 水为基准物

加 20 mL 甲醇于滴定容器中，用卡尔·费休试剂滴定至终点，迅速用 0.25 mL 注射器向滴定瓶中加入 35 mg~40 mg(精确至 0.000 2 g)水，搅拌 1 min 后，用卡尔·费休试剂滴定至终点。

卡尔·费休试剂的水当量  $c_2$ (mg/mL)按式(2)计算：

$$c_2 = \frac{m \times 1\,000}{V} \dots\dots\dots(2)$$

式中： $m$ ——水的质量，g；

$V$ ——消耗卡尔·费休试剂的体积，mL。

#### 2.1.1.5 测定步骤

加 20 mL 甲醇于滴定瓶中，用卡尔·费休试剂滴定至终点，迅速加入已称量的试样(精确至 0.01 g,含水约 5 mg~15 mg)，搅拌 1 min，然后以 1 mL/min 的速度滴加卡尔·费休试剂至终点。

试样中水的质量分数  $X_1$ (%)，按式(3)计算：

$$X_1 = \frac{c \times V \times 100}{m \times 1\,000} \dots\dots\dots(3)$$

式中： $c$ ——卡尔·费休试剂的水当量，mg/mL；

$V$ ——消耗卡尔·费休试剂的体积，mL；

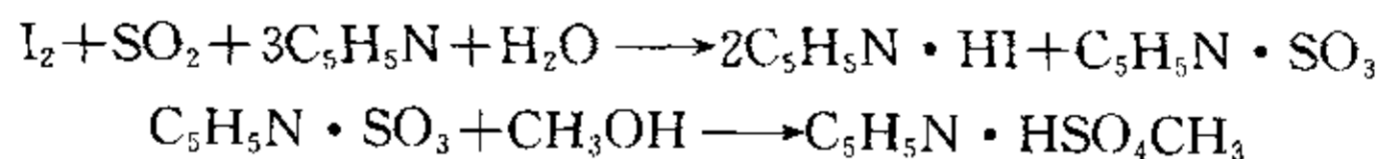
$m$ ——试样的质量，g。

#### 2.1.2 卡尔·费休-库仑滴定仪器测定法

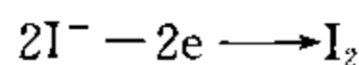
##### 2.1.2.1 方法原理

微量水分测定仪是根据卡尔·费休试剂与水的反应，结合库仑滴定原理设计而成。

卡尔·费休试剂与水的反应式如下：



反应生成的  $\text{I}^-$  在电解池的阳极上，被氧化成  $\text{I}_2$ ，反应式如下：



由上式可以看出，参加反应的碘的摩尔数( $\text{I}_2$ )等于水的摩尔数( $\text{H}_2\text{O}$ )。依据法拉第电解定律，在阳极上析出的  $\text{I}_2$  的量与通过的电量成正比。经仪器换算，在屏幕上直接显示出被测试样中水的含量。

##### 2.1.2.2 试剂和溶液

卡尔·费休试剂(包括有吡啶和无吡啶)：市售。

##### 2.1.2.3 仪器

微量水分测定仪：与化学滴定法精度相当。

##### 2.1.2.4 测定步骤

按具体仪器使用说明书进行。

#### 2.2 共沸蒸馏法

##### 2.2.1 方法提要

试样中的水与甲苯形成共沸二元混合物，一起被蒸馏出来，根据蒸出水的体积，计算水含量。

##### 2.2.2 试剂

甲苯。

2.2.3 仪器

- 水分测定器(见图 3);
- 2 mL 接收器:分刻度为 0.05 mL;
- 圆底烧瓶:500 mL。

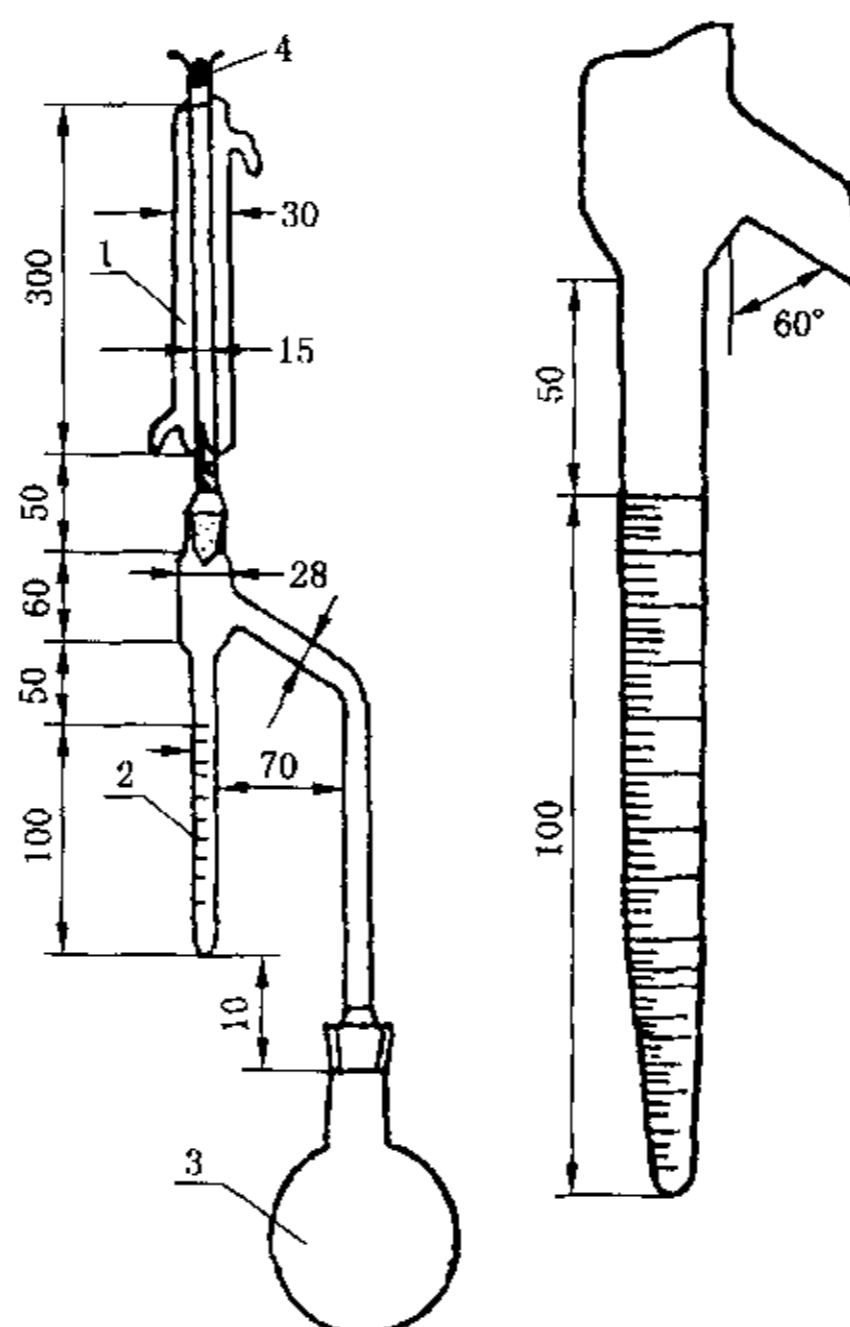
2.2.4 测定步骤

称取含水约 0.3 g~1.0 g 的试样(精确至 0.01 g),置于圆底烧瓶中,加入 100 mL 甲苯和数支长 1 cm 左右的毛细管,按图 3 所示安装仪器,在冷凝器顶部塞一个疏松的棉花团,以防大气中水分的冷凝,加热回流速度为每秒 2 滴~5 滴,继续蒸馏直到在仪器的任何部位,除刻度管底部而外,不再见到冷凝水,而且接收器内水的体积不再增加时再保持 5 min 后,停止加热。用甲苯冲洗冷凝器,直至没有水珠落下为止,冷却至室温,读取接收器内水的体积。

试样中水的质量分数  $X_2(\%)$ 按式(4)计算:

$$X_2 = \frac{V \times 100}{m} \dots\dots\dots(4)$$

式中:  $V$ ——接收器中水的体积, mL;  
 $m$ ——试样的质量, g。



1 直形冷凝器;2 接收器,有效体积 2 mL,每刻度为 0.05 mL;3 圆底烧瓶;4 棉花团  
 图 3 水分测定器