



水分测定中的副反应——解决方案

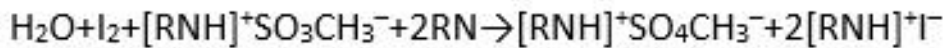
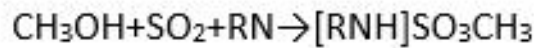
如果您测定水分时有以下现象

- (1) 滴定完成时，漂移值仍很高，终点识别很慢，或者根本没有终点。
- (2) 所测水分含量与样品量无关。
- (3) 结果过高或过低（取决于副反应类型）。
- (4) 加标回收测试，水分回收率不在 $100\pm 3\%$ 之内。

那测定过程中可能会存在副反应，今天小编带您来具体了解一下引起副反应的物质和对应的解决办法。

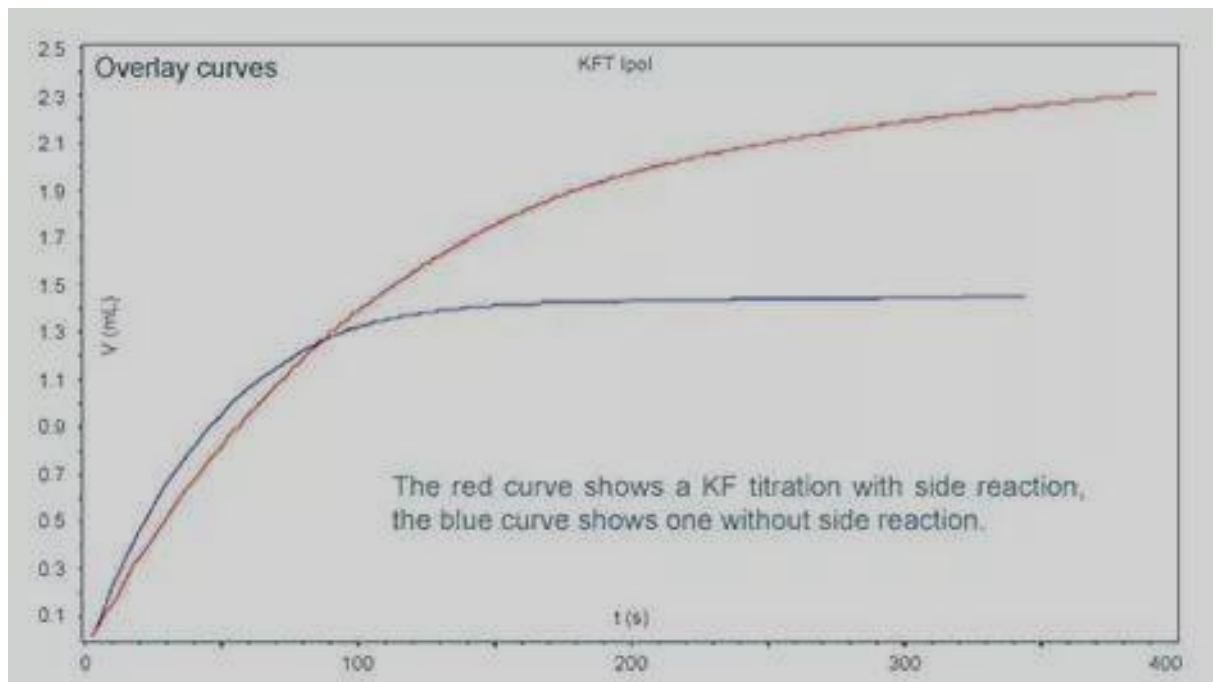
一、如何识别副反应

卡尔费休化学反应的基本原理：



要使卡尔费休水分测定是专属性的方法，需要保证卡式试剂在滴定过程中不发生副反应，也就是不能生成水，样品本身也不能消耗或释放碘单质。

在本文开头列举的水分测定异常现象可以考虑发生了副反应，以下曲线图中蓝色是正常滴定曲线，红色是有副反应发生时的滴定曲线。



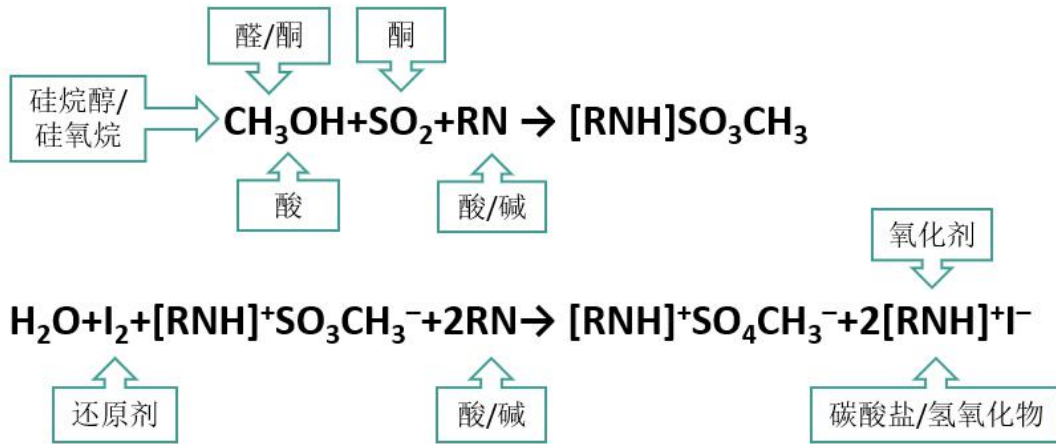
有无副反应滴定曲线对比图

在水分滴定结束后，曲线仍有持续的略微上升趋势，副反应的发生导致滴定剂的持续消耗，产生不准确的结果。



二、产生副反应的物质

以下图列举了可以跟卡式试剂发生副反应的主要物质：

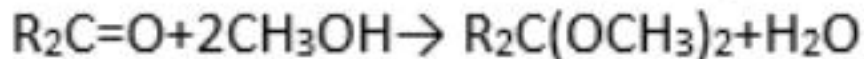
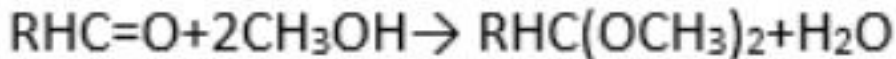


三、副反应的解决方案

碳酸盐，氢氧化物和氧化物；强酸；强碱；醛；酮；硅烷醇/硅氧烷；含硼化合物；金属过氧化物；还原剂；氧化剂，这些物质会与卡尔费休试剂发生副反应，可通过合适的方法抑制来测定其水分。

(1) 含醛和酮的物质

这两类化合物与卡式试剂中的甲醇反应，分别释放水而形成缩醛和缩酮。



醛类的碳链越长反应活性越低。芳香醛的反应比脂肪醛的反应慢。乙醛反应最快，引起的问题最多。但是，甲醛和氯醛不会形成缩醛，可以直接进行滴定。

酮的反应活性比醛低。随着链长的增加，反应活性也降低。丙酮和环己酮使缩酮的生成最快。以下物质被认为是稳定的（无缩酮形成）：二异丙基酮，二苯甲酮，脱氧苯偶姻，苯甲酰，苯偶姻，樟脑，茜素，二苯扎丙酮和二氯四氟丙酮。

解决办法：

采用醛和酮专用试剂；

使用不含甲醇的卡式试剂。用长链醇代替甲醇，例如 2-甲氧基乙醇；

采用不同的反应速率，减缓缩醛或缩酮的形成，使其不干扰滴定。比如可以通过在 -10°C 下进行滴定来实现。

(2) 碳酸盐，氢氧化物和氧化物

除碱金属氧化物和碱土金属氧化物外，还会发生副反应的有以下物质： Ag_2O ， HgO ， MnO_2 ， PbO ， PbO_2 和 ZnO ，**注意：**并非所有的氧化物都与卡尔费休试剂发生副反应。

解决办法：

这些与卡尔费休试剂发生副反应的物质可以采用卡式炉的方法，将样品中的水分分解出来，利用干燥的惰性气体将水分带入滴定池中，进行滴定。

(3) 强酸

强酸会与甲醇发生酯化反应，并且强酸会降低反应溶液的 pH 值，使反应无法进行或进程不能令人满意。

解决办法：

可以通过加入碱（例如咪唑）来缓冲反应混合物，使 pH 控制在 5-7 的最佳范围内。采取此措施，则即使是强无机酸（例如 H_2SO_4 或 HNO_3 ）也不会与卡尔费休试剂发生酯化反应。

(4) 强碱

强碱会增加反应溶液的 pH 值，使滴定延迟或者不能滴定，必须先中和。

解决办法：

可以通过加入过量的苯甲酸，滴定至无水后，再加入样品（过量的苯甲酸不干扰测定）。

(5) 硅烷醇/硅氧烷

此类物质会与卡氏试剂中的甲醇发生酯化反应。

解决办法：

采用无甲醇试剂测定。

(6) 金属过氧化物

它们与试剂反应形成水，不能直接滴定。

解决办法：

部分金属过氧化物可以采用卡氏炉的方法进行测定(只要其可以在 $<250^\circ\text{C}$ 的温度下释放出水分)。

(7) (强) 氧化剂

强氧化剂会与卡氏试剂发生副反应，将碘化物氧化成碘单质，导致测定水分含量偏低，影响测试的准确性。

注意例外：过氧化氢物，如过氧化氢，也会产生碘，但产生等量水分，滴定不受干扰。但需要中和反应生成的硫酸（如咪唑）。

重铬酸盐，铬酸盐和高锰酸盐等水分含量可采用卡式炉测定。

解决办法：

利用卡氏炉法进行测定。

(8) 消耗碘的物质

以下物质会和卡氏试剂中的碘反应，导致测定的水分含量偏高。

三价铁盐，二价铜盐，硫代硫酸盐，亚硝酸盐，焦亚硫酸盐，亚硒酸盐，亚硫酸盐，亚硫酸盐，亚砷酸盐，砷酸盐，硫醇，四乙铅等会消耗碘。

解决办法：

此类盐类的水分含量可以采用卡式炉法测定。



四、小结

序号	与 KF 试剂发生副反应的物质	解决办法
1	含醛或酮的物质	1.采用醛酮专用试剂； 2. 采用不含甲醇的卡式试剂； 3.低温滴定
2	强酸	加入咪唑
3	强碱	加入过量苯甲酸
4	硅烷醇/硅氧烷	采用不含甲醇的卡式试剂
5	碳酸盐，氢氧化物和氧化物	卡氏炉
6	金属过氧化物	卡氏炉
7	(强) 氧化剂	卡氏炉
8	消耗碘的物质	卡氏炉