

doi: 10.11823/j.issn.1674-5795.2017.01.03

系列液体和固体水分标准物质的研制

王海峰¹, 汪婷², 刘卫², 黄挺¹, 全灿¹, 戴新华¹

(1. 中国计量科学研究院, 北京 100029; 2. 中国石油大学 北京 102249)

摘要: 针对水分检测领域对标准物质的需要, 研制了系列水分标准物质, 包括 4 种液体水分标准物质, 量值覆盖范围为 0.139 ~ 47.6 mg/g, 不确定度范围为 0.012 ~ 1.1 mg/g; 还包括 3 种含结晶水化合物水分标准物质, 量值覆盖范围为 50.7 ~ 156.3 mg/g, 不确定度范围为 0.6 ~ 1.3 mg/g, 以及 3 种混合物水分标准物质, 量值覆盖范围为 0.142 ~ 9.90 mg/g, 不确定度范围为 0.013 ~ 0.20 mg/g。该系列液体和固体水分标准物质, 适用于卡尔·费休库仑法和容量法水分仪的校准和检定, 以及水分测量方法的验证, 能够保障我国水分检测的量值准确和等效一致。

关键词: 水分标准物质; 不确定度; 卡尔·费休库仑法; 卡尔·费休容量法

中图分类号: O657.12

文献标识码: A

文章编号: 1674-5795 (2017)01-0009-05

Progress of the Research of Certified Reference Materials for Water Content of Liquid and Solid

WANG Haifeng¹, WANG Ting², LIU Wei², HUANG Ting¹, QUAN Can¹, DAI Xinhua¹

(1. National Institute of Metrology, Beijing 100029 China; 2. China University of Petroleum, Beijing 102249 China)

Abstract: In order to satisfy the needs of reference materials for water content of analytical lab, a series of certified reference materials (CRMs) have been developed, including 4 CRMs of liquid with a water content ranging from 0.139mg/g to 47.6mg/g and an expanded uncertainty ranging from 0.012mg/g to 1.1mg/g, 3 CRMs of compounds containing crystal water with a water content ranging from 50.7mg/g to 156.3mg/g and an expanded uncertainty ranging from 0.6mg/g to 1.3mg/g, and 3 CRMs of mixture with a water content ranging from 0.142mg/g to 9.90mg/g and an expanded uncertainty ranging from 0.013mg/g to 0.20mg/g. This series of CRMs are suitable for the calibration and verification of Karl Fischer coulometric titrator and volumetric titrator, and the validation of analytical method for water content, which assures the accuracy and consistency of water content results in our country.

Key words: water content; certified reference material; uncertainty; Karl Fischer coulometry; volumetry

0 引言

水分广泛存在于各种物质中, 水分的准确测量对于药品、食品、能源和化工产品的质量评价和加工工艺控制非常重要。卡尔·费休法是针对水分的特异性方法, 具有重复性好、准确度高和方便快捷的特点, 因此是水分测量的主要方法^[1]。水分标准物质主要用于卡尔·费休库仑法和容量法水分测定仪的校准和检定, 以及水分测量方法的验证^[1]。因此, 量值准确

可靠、分布合理、基体具有代表性的水分标准物质是水分测量的重要基础。

水分标准物质一般包括液体水分标准物质和固体水分标准物质两种。另外, 还有特殊基体的水分标准物质, 如原油, 主要用于测量难度较大、检测量较多的样品的方法验证。

二水合酒石酸钠是含结晶水的化合物, 结构稳定, 在较宽的湿度范围内水分含量较为稳定, 因此很早就被用于校准卡尔·费休容量法^[2]。一水合柠檬酸钾和一水合乳糖等含结晶水的化合物, 也被用作水分标准样品。

1997 年, 美国标准与技术研究院 (NIST) 的 Margolis 研制了水的甲醇溶液水分标准物质, 水分含量分别为 325, 93 mg/kg。2000 年, Margolis 又研制了水的饱和辛醇溶液水分标准物质 (SRM 2890), 水分含量为 47.3 mg/g, 水分扩展不确定度为 1.0 mg/g^[3]。该标

收稿日期: 2016-09-19

基金项目: 国家科技支撑计划课题“有机纯物质高准确度化学计量溯源技术研究”(2013BAK10B01); 中国计量科学研究院基本科研业务经费课题“汽柴油质量检测用急需标准物质研制”(31-AKY1505-15)

作者简介: 王海峰(1978-), 男, 吉林通化人, 副研究员, 博士, 主要研究方向为量热和水分计量。

准物质以水的饱和辛醇溶液为基体,避免了有机溶剂的挥发和高湿度环境下吸潮造成的水分增加等问题的发生,因此量值相对稳定。市售的水分标准样品都声称溯源到 SRM 2890,说明其获得了国际范围内的认可,对保障全球范围内的水分量值结果一致性起到了积极作用。

2000年,中国计量科学研究院(NIM)研制了2种水的甲醇溶液水分标准物质(GBW(E)130209和130210)和1种二水合酒石酸钠水分标准物质(GBW(E)130211)。从2009年至今,NIM开始研制系列液体和固体水分标准物质,包括4种液体水分标准物质^[4-5](已发布)和6种固体水分标准物质(正在申报)。

1 实验部分

1.1 仪器

瑞士 DL39 型卡尔·费休库仑法水分仪、瑞士 V30 型号卡尔·费休容量水分滴定仪、分辨力为 0.01 mg 的瑞士 XP204 型分析天平、分辨率为 0.001 mg 的瑞士 MX5 型分析天平、水露点可达 -75 °C 以下的无水手套箱。

1.2 材料

1-辛醇,1-丁醇,二甲苯,二水合酒石酸钠,一水合柠檬酸钾,一水合乳糖,分析纯。

1.3 标准物质配制方法

水的饱和辛醇溶液(GBW 13511):将一定量的辛醇和水加入到容积为 5L 的容量瓶里,搅拌过夜后静置,将上层有机物转移至容量瓶内,采用自动封装机封装至 800 个 10 mL 的安瓿瓶内,每瓶 5 mL。

丁醇和二甲苯混合物(GBW13512 和 GBW13513):将一定量的丁醇和二甲苯加入到容量瓶内,取少量样品测量其水分,根据标物目标水分(10 mg/g 和 1 mg/g),计算纯水的加入质量。用移液器加入指定量的纯水,搅拌均匀后,分装到安瓿瓶内,每瓶 10 mL。

二甲苯(GBW13514):测量原料二甲苯的水分含量,如果大于 0.15 mg/g,投入少量的分子筛,通过吸附降低二甲苯水分。将二甲苯分装到安瓿瓶内,每瓶 10 mL。

含结晶水化合物:一定量的二水合酒石酸钠用三维运动混合机充分混合,分装到具盖玻璃瓶内,每瓶 5g。同样的方法,分装一水合柠檬酸钾和一水合乳糖。

固体混合物水分标物:将一定量的二水合酒石酸钠和无水有机物用三维运动混合机混合,分装到具盖玻璃瓶内,每瓶 5 g。通过调节二水合酒石酸钠和无水

有机物的质量比例,配制出水分含量为 10 mg/g、1 mg/g 和 0.1 mg/g 的标物。

1.4 水分标准溶液的配制

水分标准溶液用于定值时对卡尔·费休库仑法和容量法的校准,采用重量法配制。将两个 20 mL 钳口玻璃瓶在 95 °C 下烘干 24 h,置于盛有五氧化二磷的干燥器中冷却至室温。在空白瓶中加入 10 mL 辛醇后,迅速用封口器封口;在样品瓶中加入 10 mL 辛醇后称重,再加入约 0.16 g 水,称重后用封口器封口,混匀后备用。空白瓶用于测量纯 1-辛醇的水分。根据纯 1-辛醇的水分和添加水分计算出水分标准溶液的水分含量。该水分标准溶液的水分含量约为 20 mg/g。该水分标准溶液当天配制当天使用。

水分标准溶液水分含量为

$$x = \frac{m_0 \cdot x_0 + \Delta m}{m_0 + \Delta m} = \frac{8.1024 \times 0.1517 \text{ mg/g} + 0.1605 \text{ g}}{8.1024 \text{ g} + 0.1605 \text{ g}} = 19.573 \text{ mg/g}$$

式中: x 为水分标准溶液水分含量, mg/g; m_0 为纯 1-辛醇的质量, g; x_0 为纯 1-辛醇的水分含量, mg/g; Δm 为加入的水的质量, g。

1.5 标物定值方法

卡尔·费休库仑法:极化电流为 2 μ A,终点电势为 100 mV,电解速率为正常。漂移采用“测定”方式。使用无隔膜电极。使用 Coulomat AG 型阳极液。库仑法的水分回收率用上述重量法配制的水分标准溶液测定,在含水量为 0.2 ~ 3 mg 范围内,水分的回收率为 99.76%,亦即库仑法的修正系数为 1.0024。

卡尔·费休容量法:终点电势为 100 mV。漂移采用“在线”方式。使用的双组分卡尔·费休试剂(Titrant 2 和 Solvent 2),滴定度约为 2 mg/mL。滴定剂的滴定度用上述重量法配制的水分标准溶液测定。

2 实验结果

按照 JJG 1006-94《一级标准物质研制规范》要求^[6],标准物质的特性量值需要用两种不同原理的方法准确定值。卡尔·费休法是水分测量的准确方法,在测量重复性和准确性方面远好于其他方法,因此本文参考国外的通行做法,即采用卡尔·费休库仑法和容量法两种方法联合为标物定值。

2.1 水分标准溶液及其不确定度

水分标准溶液的水分来自于添加的纯水和辛醇溶剂中少量水。以水分含量计算公式为数学模型,可以

评定水分标准溶液的水分不确定度。另外,需要考虑水分从溶液中逸出到溶液顶部空间造成的系统误差。评定结果表明,水分不确定度的主要来源是纯水质量和逸出水质量。水分含量为 19.573 mg/g,水分含量的扩展不确定度为 0.072 mg/g,相对扩展不确定度为 0.36% ($k=2$)。

水分的定义就是样品中纯水的质量和样品质量的比值,单位是 mg/g。重量法配制的水分标准溶液的水分溯源到了纯水的质量上。因此,以该水分标准溶液校准库仑法和容量法,能够使水分测量结果溯源到纯水质量的 SI 单位上。该溶液的配制值的不确定度 (U_1 , 0.36%) 小于卡尔·费休库仑法和容量法的不确定度,说明这种溯源途径是合理的。

2.2 卡尔·费休库仑法

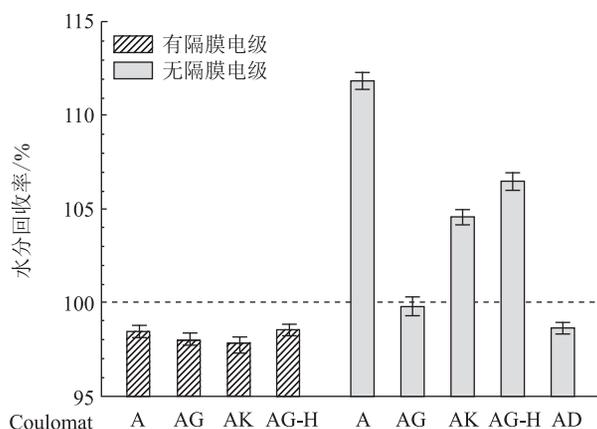


图 1 不同电极和不同卡尔·费休试剂组合的水分回收率

库仑法可以使用有隔膜电解电极,也可以使用无隔膜电极。根据被测样品的性质,可以选择不同种类的电解液。如图 1 所示,使用有隔膜电极时,采用 Hydranal Coulomat A, AG, AK 和 AG-H 阳极液,水分回收率分别为 98.44%, 98.02%, 97.84% 和 98.57%。使用无隔膜电极时,采用 Hydranal Coulomat A, AG, AK, AG-H 和 AD 阳极液,水分回收率分别为 111.77%, 99.76%, 104.51%, 106.42% 和 98.64%。由此可见,使用相同的卡尔·费休试剂,无隔膜电极测量结果高于有隔膜电极;另一方面,使用相同的电极和不同的卡尔·费休试剂,水分回收率相差很大。综合来看,采用无隔膜电极和 Hydranal Coulomat AG 阳极液的组合,能够获得与配制值一致的结果 (99.76%),因此作为标物定值的基本方法。由于乳糖具有还原性,能够在 Coulomat AG 阳极液中中和碘反应,造成系统误差,因此测定一水合乳糖时,使用

Coulomat AK 阳极液。

卡尔·费休反应中,水和碘的物质的量之比是 1:1。卡尔·费休库仑法根据法拉第定律,利用电解电量计算碘分子的物质的量,从而得到水的质量。因此,库仑法是一种水分测量的直接方法。然而,库仑法中电极电解效率通常达不到 100%,造成水分结果偏高^[7];除了卡尔·费休反应外,水和碘还可能发生 Bunsen 反应,两者物质的量之比为 2:1,造成水分测量结果偏低。目前的技术水平尚无法准确测量电解效率和副反应比例,因此只能用已知水分的标准溶液,确定水分的回收率,修正水分测量结果。

表 1 水分标准物质的定值结果

方法	平均值 /(mg·g ⁻¹)	RSD/%	U /mg·g ⁻¹ , k=2)
GBW13511	库仑法	0.38	0.49
	容量法	0.41	0.54
	认定值	/	1.1
GBW13512	库仑法	0.24	0.078
	容量法	0.24	0.094
	认定值	/	0.013
GBW13513	库仑法	0.30	0.009
	容量法	0.89	0.028
	认定值	/	0.030
GBW13514	库仑法	1.34	0.0093
	容量法	0.98	0.0064
	认定值	/	0.012
二水合酒石酸钠	库仑法	0.15	0.72
	容量法	0.20	0.94
	证书值	/	1.3
一水合柠檬酸钾	库仑法	0.072	0.22
	容量法	0.39	0.49
	证书值	/	0.6
一水合乳糖	库仑法	0.28	0.18
	容量法	0.22	0.19
	证书值	/	0.6
固体混合物 (10 mg/g)	库仑法	0.68	0.14
	容量法	0.42	0.10
	证书值	/	0.2
固体混合物 (1 mg/g)	库仑法	1.48	0.026
	容量法	1.14	0.021
	证书值	/	0.044
固体混合物 (0.14 mg/g)	库仑法	3.4	0.01
	容量法	2.1	0.006
	证书值	/	0.013

注: GBW13511 为水的饱和辛醇溶液; GBW 13512 和 13513 分别为丁醇和二甲苯的混合物; GBW 13514 为二甲苯; 固体混合物为组成是二水合酒石酸钠和无水有机物。

如表1所示,4种液体水分标准物质的水分测量结果分别为47.56, 9.993, 1.072, 0.1408 mg/g, 相对标准偏差(RSD)分别为0.38%, 0.24%, 0.30%, 1.34%。可见,随着水分含量的逐渐降低,水分结果的RSD逐渐增大。三种结晶水化合物的水分测量结果分别为156.23, 55.79, 50.57 mg/g, RSD分别为0.15%, 0.07%和0.28%,可见含结晶水化合物的水分结果重复性良好。3种固体混合物的水分结果的RSD分别为0.68%, 1.48%和3.4%,比同等水分含量的液体标物的重复性差,说明固体样品的均匀性还有待改善。

2.3 卡尔·费休容量法

卡尔·费休容量法测量水分标准物质的结果如表1所示。从总体上看,容量法和库仑法测量结果的RSD差别较小,可见容量法的结果的重复性与库仑法是接近的。容量法测结果和库仑法结果间偏差也较小。例如,水的饱和辛醇溶液(GBW13511),两种方法间偏差仅为0.14 mg/g,相对偏差为0.29%。两种定值方法通过重量法配制的水分标准溶液,库仑法和容量法分别溯源到了纯水质量的SI单位,实现了测量结果的准确,因此一致性良好。

2.4 标准物质的水分认定值

取两种测量方法结果的平均值为标准物质的认定值。例如,两种方法测量二水合酒石酸钠的水分分别为156.23, 156.34 mg/g,则标物的认定值为两者的平均值,即156.3 mg/g。

值得说明的是,水的饱和辛醇溶液(GBW13511)曾经用了定量核磁共振法测定,并作为定值方法之一。但是,核磁共振法受溶剂基础水分的影响,灵敏度较差,测量低水分含量样品重复性变差,因此没有用于其他标准物质的定值。

对于含结晶水的化合物,也尝试用加热失重法测量其水分含量。虽然该法对于二水合酒石酸钠等测量重复性较好,但是考虑到水分逸出效率、可能的样品分解和样品挥发等因素,最终没有选择加热失重法作为标物定值方法。

2.5 标准物质的不确定度

根据导则35评定标准物质的量值不确定度^[8]。不确定主要来自于:定值方法的不确定度(库仑法和容量法)、均匀性引入的不确定度和稳定性引入的不确定度(长期稳定性和短期稳定性)。其中,库仑法和容量法的不确定度是根据计算公式作为数学模型,分别考虑A类不确定度(来自于测量结果的分散性)和B类不确

定度(测量结果分散性之外的不确定度)。由于库仑法和容量法都是用水分标准溶液校准的,因此B类不确定度中需要引入标准溶液的不确定度($U_r = 0.36\%$)。表1给出了10种水分标准物质的定值方法的不确定度和认定值的不确定度。

3 讨论

3.1 标准物质制备工艺

液体水分标准物质在分装过程中,可能吸收环境湿气,也可能水分逸出,还有可能有机溶剂挥发,都会造成标准物质的不均匀;同样,用户使用开启安瓿瓶后,这些因素也会导致标物水分量的变化。为了获得均匀稳定的水分标物,测量了标物基体的水活度,即水分能够稳定的环境湿度;并在此湿度条件下分装标准物质,能有效改善标准物质均匀性。同理,用户在使用时,尽量控制环境湿度和标准物质水分稳定的湿度相一致,有助于延长使用时间,获得多次重复的测量结果。

还采用等温吸湿曲线测绘仪测定了不同产地的二水合酒石酸钠的水分随湿度增加的变化曲线,筛选出水分稳定的样品作为标准物质基体,有助于提高标准物质的均匀性和稳定性。固体混合物水分标准物质的充分混匀,对于标准物质的均匀性和量值的重复性都有重要影响。

3.2 进样方法

用卡尔·费休法测量固体样品时,通常有直接进样和加热蒸发进样两种方式。直接进样时,打开滴定池盖子后,空气中湿气进入滴定池,导致较高的漂移,并且长时间无法降低,使得水分测量结果重复性变差。加热蒸发进样时,温度过低,水分不完全释放,温度过高,样品容易分解,存在不确定的系统误差。因此,将卡尔·费休水分仪放入无水手套箱内,采用直接进样的方法测量标物水分。手套箱内气体水分质量浓度低于1 $\mu\text{g/g}$,露点低于 -75°C 。打开库仑法水分仪滴定池盖子时,漂移不大于1 $\mu\text{g/g}$ 。因此,测得的固体水分结果重复性良好,二水合酒石酸钠水分的RSD仅为0.15%。

3.3 和国际同类标准物质的比较

目前国外有NIST和日本计量院(NMIJ)两家研制水分标准物质,但仅限于液体水分标物。与他们相比,此系列标准物质有以下特点:首先,通过重量法配制的水分标准溶液校准库仑法和容量法,实现量值溯源和等效一致;其次,控制液体标准物质分装的湿度条件,改善均匀性;再次,研制了系列固体水分标准物质,量值覆盖范围为0.1~156.3 mg/g。考虑到实际检

测中大部分被测样品都是固体, 该系列固体水分标准物质能够满足检测过程中方法验证的需求。

3.4 水分标准物质的展望

NIST 研制了绝缘油和原油的水分标准物质, 用于满足电力行业和石化行业的检测需求。NMIJ 研制了生物乙醇的水分标准物质。因此, 针对检测量大、难度大, 对生产和生活影响大的产品基体, 有必要研制相应的基体水分标准物质, 用于测量方法验证, 例如绝缘油、原油、汽柴油、锂离子电池电解液、食品、粮食、木材和高分子等。

4 结论

针对水分检测领域对标准物质的需要, 研制了系列水分标准物质, 包括 4 种液体水分标准物质, 量值覆盖范围为 0.139 ~ 47.6 mg/g, 不确定度范围为 0.012 ~ 1.1 mg/g; 还包括 6 种固体水分标准物质, 量值覆盖范围为 0.142 ~ 156.3 mg/g, 不确定度范围为 0.013 ~ 1.3 mg/g。标准物质的水分量值采用卡尔·费休库仑法和容量法联合定值。两种方法测量结果一致性良好且标物定值结果准确可靠。该系列标准物质适用于卡尔·费休水分仪的检定和校准, 以及测量方法的验证。

参 考 文 献

[1] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局、中国国家标准

化管理委员会. GB/T 606—2003 化学试剂水分测定通用方法卡尔·费休法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.

- [2] Neuss J D, O'Brien M G, Frediani H A, Sodium Tartrate Dihydrate as Primary Standard for Karl Fischer Reagent [J]. Analytical Chemistry, 1951, 23(9): 1332-1333.
- [3] Margolis S A, Levenson M, Certification by the Karl Fischer method of the water content in SRM 2890, Water Saturated 1-Octanol, and the analysis of associated interlaboratory bias in the measurement process [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2000, 367(1): 1-7.
- [4] Wang H, Ma K, Zhang W, et al. Certification of the reference material of water content in water saturated 1-Octanol by Karl Fischer coulometry, Karl Fischer volumetry and quantitative nuclear magnetic resonance[J]. Food Chemistry, 2012, 134(4): 2362-2366.
- [5] Wang H, MA K, Zhang W, et al. Production of three certified reference materials for water content based on mixed solutions of butanol, xylene and propylene carbonate [J], Accreditation and Quality Assurance, 2012, 17(6): 589-596.
- [6] 国家技术监督局. JJG 1006-94 一级标准物质研制规范[S]. 北京: 中国计量出版社, 1994.
- [7] Kato H, Fujimoto Y, Kakuda M, Effects of the Cathode Current Density in the Karl Fischer Coulometric Titration Method [J], Analytical Sciences, 1992, 8(4), 575-578.
- [8] ISO Guide 35, Reference materials-general and statistical principles for certification [S], Geneva, Switzerland, 2006.

《化学分析计量》2017 年第 1 期目次

标准物质

阴极铜化学标准样品的研制

分析测试

ICP-AES 法测定药用植物中 22 种元素

顶空进样气相色谱法测定瑞替加滨中溶剂残留

微波萃取高效液相色谱法测定塑料及其制品中荧光增白剂

快速溶剂萃取-高效液相色谱法测定禽蛋中磺胺嘧啶

气相色谱-质谱法测定纤维板和刨花板中邻苯二甲酸酯类增塑剂

半夏中微量元素的测定及半夏模糊聚类分析)

QuEChERS 前处理联合 UPLC-MS/MS 法检测花生中 22 种农药残留

GC-MS 法同时测定聚氨酯塑胶跑道中 16 种多环芳烃

超高效液相色谱-串联质谱法测定饮用水中微囊藻毒素

微波消解-分光光度法测定陶瓷原料中二氧化钛

原子荧光光谱法测定萤石中的微量铅

悬浮液直接进样 ICP-OES 法测定高纯氧化铝中的铁、钛、硅、铍

紫外荧光法测定天然气中总硫

HPLC 法测定土圈儿根皮和块根中的西瑞香素

搅拌萃取-分光光度法检测水环境中阴离子表面活性剂

二维离子色谱法测定精己二酸中痕量硝酸根离子

顶空气相色谱法测定输液器中环己酮残留

聚环氧乙烷凝聚重量法结合 ICP-AES 法测定玻璃中的二氧化硅

超声提取-离子色谱法测定土壤易溶盐中的氯离子和硫酸根离子

分光光度法测定人工晶状体中清洗剂磺基琥珀酸二辛酯钠残留量

乙酰丙酮分光光度法测定土壤中甲醛

HPLC 法测定百合固金颗粒中芍药苷和甘草苷

毛细管柱气相色谱法测定液化石油气中二甲醚含量

计量技术

气相色谱仪检定装置的使用方法

实验室管理

红外水分仪在浓盐水零排放检测中测试参数的优化

碳纤维预浸料挥发分测试方法改进

不同酸体系对 PM2.5 中重金属测定的影响

综述

制备型高效液相色谱在天然产物分离中的应用

饮用水中有机污染物检测方法研究进展