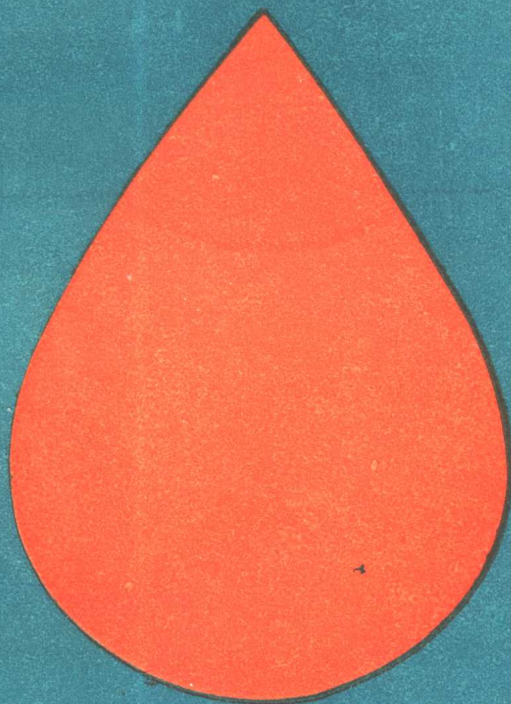


● 高等学校教学参考书

邓明强 王宝珠

水分测定法

● SHUIFENCEDINGFA



出版社

高等学校教学参考书

水分测定法

邓明强 王宝珠 编

高等教育出版社

本书为配合高等工业院校分析化学教学而编写的教学参考书，书中论述了不同状态的各类物质中不同含量的水分的测定方法，可供高等院校化学专业、化工类专业及其他有关专业教师、学生用作教学参考书，也可供科研、生产、企事业单位从事分析工作的科技人员参考。

(京)112号

高等学校教学参考书

水分测定法

邓明璜 王宝珠 编

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

河北省香河县印刷厂印装

*

开本850×1168 1/32 印张 5.375 字数 130 000

1992年5月第1版 1992年5月第1次印刷

印数0001— 2110

ISBN7-04-002246-X/O·776

定价3.60元

编写说明

本书为配合高等工业学校分析化学教学而编写的教学参考书。

物质中水分的测定是一个重要的分析问题。半导体、电子等工业对物料中所含水分有极严格的要求。医药、化工、食品、粮食、塑料、合成纤维、造纸、燃料等产品常以水分含量作为一项重要质量指标。在经济、贸易等领域中，把商品中水分含量作为一项经济指标。

本书系统地介绍了目前广泛应用的各种水分分析方法，其中包括物理分析法、化学分析法、电分析法、光学分析法和气相色谱法等，扼要介绍了各种方法的分析原理、仪器设备、使用方法和应用示例等。

本书编写过程中，得到成都科技大学化学系高华寿、皮以凡教授、黄文辉副教授、张志仲、罗世源等同志的支持，他们提出了宝贵的意见；成都仪器厂张瑞洪、林毓果工程师提供资料，大力协助，并承蒙华南理工大学钟佩珩教授、中国纺织大学韩葆玄教授审阅，提出了很多宝贵意见，在此谨向他们表示诚挚的谢意。

由于编者水平有限，错误和缺点在所难免，恳切希望读者批评指正。

编者

1988年7月

目 录

第一章 绪论	1
§1-1 水分分析的意义	1
§1-2 水的基本性质	2
§1-3 物质中水分存在的类型和水分分析方法概述	6
§1-4 水分的定性分析方法	7
参考资料	12
第二章 物理分析法	13
§2-1 干燥失重法	13
§2-2 蒸馏法	22
§2-3 吸附法	25
§2-4 相对密度法	35
§2-5 露点法	38
参考资料	44
第三章 化学分析法	45
§3-1 卡尔·费休法	45
§3-2 气体发生法	66
§3-3 生成酸或碱的方法	69
§3-4 酸酐法	73
参考资料	74
第四章 电分析法	75
§4-1 电解法	75
§4-2 电容法	82
§4-3 电阻法	88
§4-4 微波法	89
参考资料	97

第五章 光学分析法	99
§5-1 折光率法	99
§5-2 比色法及可见分光光度法	102
§5-3 红外光谱法	111
§5-4 紫外光谱法	116
参考资料	120
第六章 气相色谱法	122
§6-1 概述	122
§6-2 仪器及分析方法	123
§6-3 检测器	129
§6-4 应用示例	135
参考资料	142
附录	143
附录一 水的密度、容量与温度的关系	143
附录二 甘油的百分含量、相对密度及折射率	144
附录三 不同温度下空气中饱和水蒸气的含量	146
附录四 不同温度下水的饱和蒸气压	148
附录五 相对密度与波美度对照表	149
附录六 露点与气体中水分含量的关系	150
附录七 高分子聚合物固定相的性能和分离特性	153
附录八 一些用于水分分析的气液色谱固定液	158
附录九 聚四氟乙烯载体	163

第一章 绪 论

§1-1 水分分析的意义

水是地球上分布最广、储量最多的一种化合物。

地球上总的水量约为14 550 000亿吨。在组成地球的各个圈(层)中,水圈包括洋、海、河、湖、冰川、沼泽和地下水,其水量约为13 700 000亿吨,约占地球总水量的百分之九十四。岩石圈包括地壳中的土壤和岩石,其含水量约为1 650 000亿吨。大气圈中含水量高时可达129 000亿吨。生物圈指地球上所有的生物体,在这些生物体内毫无例外地都含有水,约占生物体质量的80%。如果地球生物圈生命物质的总质量以14 000亿吨计,那末,生物体含水量可达11 200亿吨。

水是无处不存在的。人类就是生活在水的包围之中。水与人类的生存、生产、工作和活动息息相关,不可须臾离。同时水也是地球上唯一以天然三种聚集状态(气、液、固)存在的物质。随着科学研究的发展和生产技术的进步,水分的定量分析已被列为各类物质理化分析的基本项目之一,作为各类物质的一项重要的质量指标。根据不同形式试样中的不同水分含量提出了测定水分的不同要求。水分测定可以是工业生产的控制分析,也可是工农业产品的质量鉴定;可以从成吨计的产品中测定水分,也可在实验室中仅用数微升试液进行水分分析;可以是含水量达百分之几至几十的常量水分分析,也可是含水量仅为百万分之一以下的痕量水分分析等等。

在一些化学反应中,水可以是主要的反应物,如酰胺和腈的水解反应;也可以是反应的生成物,如酸和碱的中和反应以及醇和酸的酯化反应。在很多情况下,水分还是反应必需的催化剂。

因此，在许多化学反应过程中的反应机理研究、物料平衡计算、转化系数测定和产品质量控制等过程中，都不能不进行水分测定。

在生产控制中，对于生成水的反应，必须使反应物尽可能少地含有水，以缩短反应周期，提高产品收率，尤其是对那些要求在水条件下进行的反应更须对所有原料、溶剂、辅料等的含水量严格控制，准确测定。一旦水分超过限度，就必须及时加以处理。

现以制药工业生产中水分测定的要求为例。各种药典所规定的产品质量标准中，水分测定是一个主要项目。药物中含有过量水分，不仅使药物含量降低，而且往往会使药物发生水解，变质失效，甚至形成有毒物质。例如，普鲁卡因水解形成对氨基苯甲酸和乙二胺基二酸，乙酰水杨酸遇水生成乙酸和水杨酸，都失去药效，且生成物对人体有害。

一般来说，水分分析，特别是微量和痕量水分的分析是一项比较困难的课题，首先必须根据物质的不同种类，水分的不同含量，以及测定准确度的要求来决定采用什么样的分析方法，才能正确进行水分分析。在进行物质水分分析之前，还必须了解水的基本性质和水在物质中的存在状态。

§1-2 水的基本性质

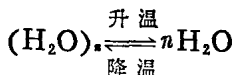
水的基本物理性质

X射线对水的晶体（冰）的研究结果表明，水分子是一非线性分子，二个氢原子与一个氧原子形成一个V形结构的分子，其内力没有完全得到补偿，剩余的内力便使其电荷分布不对称，造成水分子的极性比其它物质分子的极性要大得多。水的偶极矩是 $1.84D$ ^①，因此，水是一种很好的溶剂，既能溶解许多离子型晶体化合物，又能溶解很多单质或极性共价化合物。由于水的极性，使水的介电常数很大，它决定着水溶解各种物质的强度，也是电容

① $1D=3.334 \times 10^{-30} \text{c} \cdot \text{m}$ 。

法测水的主要依据。水的介电常数随温度变化而不同，在20℃时为81。

水分子因氢键的作用，多以二聚体、三聚体或高聚体(H₂O)_n的形式存在。当水受热时，要消耗热量使聚合体解离，然后才能升高温度，因此，水的比热较大。



水在3.98℃时密度最大，其值为1.0000g/mL，高于或低于3.98℃时，其密度均小于1.0000g/mL。这是由于水分子在不同温度下聚合状态不同的缘故。在3.98℃时，水分子主要以(H₂O)₂形式存在。在气态中，则全部以单分子H₂O存在。由于水的双分子结构较单分子、三分子或多分子结构都要紧密，使水在3.98℃时密度最大。水的密度与温度的关系，可用图1-1和图1-2表示。

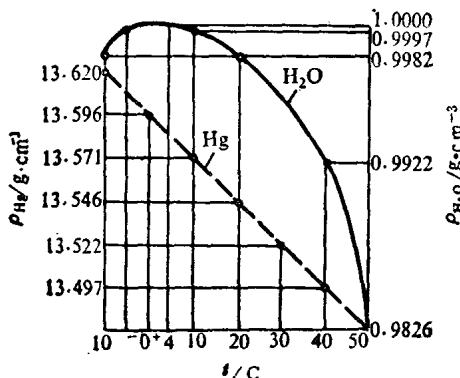


图1-1 水和汞的密度随温度的变化

水的一些物理常数列在表1-1①。

水的基本化学性质

1. 热稳定性 水的热稳定性很高。表1-2②为不同温度下水的热解度。

由表1-2可见，水蒸气加热到2000 K以上时，也只有极小一部分离解为氢和氧。水在离解时要吸收大量的热。



2. 与单质的反应 一般来说，水的化学性质比较稳定，但

① 参考资料 [1] , p.116.

② 参考资料 [3] , p.9.

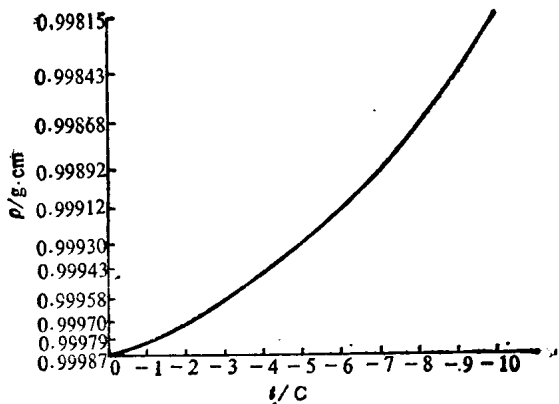


图 1-2 过冷却水的密度与温度的关系

表 1-1 水的物理常数

相对分子质量	18.016	蒸发热 $\Delta H/\text{kJ}$	
密度 ($^{20}_{4}\text{C}$)	0.99823		44.777 (3.8°C)
相对密度 ($^{25}_{25}\text{C}$)	1.00000		40.664 (100°C)
最大密度/ $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ (在3.98°C时)	1.00000	熔解热 $/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	6 008
熔点/°C	0.00	折光率	1.333000 (589.3nm)
沸点/°C	100.0		1.334472 (456.1nm)
临界温度/°C	374.2	摩尔折光度 R_D^{20}	
临界压力/MPa	221.3		3.712 (589.3nm)
临界密度/ $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	0.325	偶极距 /D	1.84
蒸气压/kPa	2.3(20°C)	介电常数	81 (20°C)
	101.3(100°C)	抗磁性磁化率	-0.7200×10^{-6} (20°C)
热传导率 $/\text{J}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{C}^{-1}$		音速 $/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	1494 (4950Hz)
	0.5439(0°C液态)		
	0.6694(75°C液态)		

在一定条件下，水能与多种比较活泼的金属发生反应。K、Ca等活泼金属即使在冷水中，也能看到明显的反应。

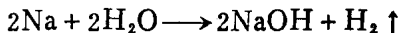
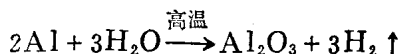
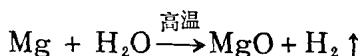


表1-2 水的高解度

温度/K	离解度/%	温度/K	离解度/%
1000	0.00003	1800	0.199
1200	0.00081	2000	0.588
1400	0.00681	2200	1.42
1600	0.051	2400	2.94

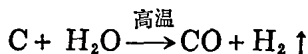


Mg、Al等活泼性较差的金属，在剧烈加热或高温下，也能与水发生反应：

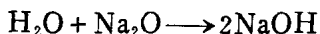
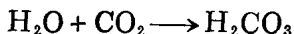


铜、汞、银等不活泼的金属，则很难与水反应。

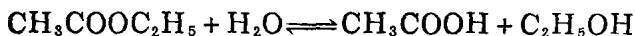
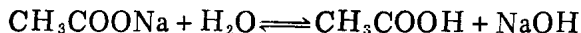
水只和少数非金属发生反应。例如，烧红了的炭能与水蒸气反应，生成一氧化碳和氢气：



3. 与可溶性氧化物的反应 凡是能溶于水的酸性氧化物或碱性氧化物都能与水反应生成相应的含氧酸或碱。例如：



4 水解反应 某些盐或酯能和水发生水解反应，例如：



§1-3 物质中水分存在的类型 和水分分析方法概述

水在不同物质中的存在状态各不相同。在液态和 气 态 物 质 中，水多以游离态分子形式存在。在固态物质中，水的存在状态就比较复杂。

固态物质（最常见的是化合物和矿物）中水分的存在形式大致有如下三种：

1. 附着水即是游离水，是指附着于物质微粒表面的水分，亦称作湿存水。

2. 吸着水是指以吸附形式（物理吸附或化学吸附）与物质结合的水分。这种吸附可以发生在物质的界面，也可以发生在物质界面以内。

3. 化合水是指以化合形式与物质结合的水分。例如：结晶水化合物所含的结晶水。

表 1-3 是存在于固态物质中的水分的类型表。

从广义来讲，水分是指包括附着水、吸着水和化合水的总水分。一般所说的水分定量则是指物质的全水分的测定。

表1-3 水分存在的类型

水分类型	特 征	采 样
附 着 水 吸 着 水	单纯机械地附着于物质表面的水分，与物质性质无关 在一定条件下，吸附于物质内部的水分，与物质性质有关	现场试样 风干试样
化 合 水	与物质形成化学结合的水分，与物质性质有关	风干试样
全 水 分	附着水+吸着水	现场试样
总 水 分	附着水+吸着水+化合水	现场试样

固态物质的附着水，只要把物质放置在空气中24或48h，即可

挥发逸去，这样得到的试样，称风干试样。严格地讲，风干试样是在温度为20℃、湿度为65%条件下得到的。

要测定固态物质中的吸着水，一般规定应在105~110℃（有的试样另有规定）下将物质干燥至恒重。至于结晶水的测定，必须在更高的温度下进行。

物质中水分的测定应根据物质的不同种类、水分在物质中的存在状态、水分的含量多少，以及水分分离的难易程度等来选择不同的分析方法。

水分分析方法^①一般可分为两大类，即物理分析法和化学分析法。属于物理分析法的有干燥失重法、蒸馏法、吸附法、相对密度法、露点法、电分析法、光学分析法和气相色谱法等。属于化学分析法的有气体发生法、生成酸或碱的方法、酸酐法以及卡尔·费休法等。

一些经典的方法，如干燥失重法和蒸馏法等，由于操作较繁琐，分析时间较长，灵敏度较低和环境湿度干扰较大等原因，已逐渐被仪器分析方法，如电分析法和气相色谱法等所代替。这些仪器分析方法操作简便、灵敏度高、再现性好，并能连续测定，自动显示数据。卡尔·费休法虽属经典方法，但经过近年改进，提高了准确度，扩大了测量范围，已被列为许多物质中水分测定的标准方法。

§1-4 水分的定性分析方法

水分的定性检出法有钴盐法、铁盐法、四乙酸铅法、碳化钙法和乙醇铝法等。其中有的方法是利用发生的显色反应，有的方法是观察出现的浑浊或沉淀来判断试样是否含有水分。

钴盐法

氯化钴或溴化钴是检出物质中水分时应用最多的试剂。无水

^① 水分分析还可根据试样中水分的含量多少分为常量分析、微量分析和痕量分析；根据分析的目的要求分为例行分析，控制分析（快速分析）和裁判分析等。

氯化钴呈浅蓝色，与水能生成二、三、四、六水合物而分别呈紫、紫红、品红和红棕色。无水溴化钴为亮绿色，六水合物为红色。

通常把氯化钴或溴化钴溶液浸渍到纤维素（纸）或其他多孔材料上，将此材料置入待测试样体系中，观察其颜色变化，即可判断试样中是否含有水分。为了提高检测的灵敏度和使颜色的改变成为可逆，往往在氯化钴溶液中加入另一组分，如锌、镉、汞、钙或钡的氯化物、溴化物、硝酸盐、硫酸盐或乙酸盐。这种方法简便快速，适用于检测气体或液体中的水分。对于固体试样，先用有机溶剂，如二噁烷萃取水分，在萃取液中检测。

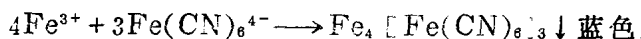
氯化钴试纸按下法制备：把大约0.5g无水氯化钴溶于20mL乙醚中，放入干燥的滤纸片，然后取出晾干（在干燥气氛中）；置入内盛五氧化二磷的干燥器内保存。试纸干燥时应呈浅蓝色。

检测时，把试纸放入气体或液体的流动或静止体系中，观察试纸颜色变化。如试纸呈现浅红色，表明试样含有水分；如试纸呈现红棕色，表明试样含水分较多。

铁盐法

利用亚铁氰化钾和三氯化铁在有水存在时发生反应而呈现蓝色的原理，可对某些物质中的水分进行检测。

在纸基材料上先后涂上三氯化铁和亚铁氰化钾。无水时两种盐不离解。有水存在时，它们即离解并产生普鲁士蓝，而使纸呈现蓝色。反应如下：

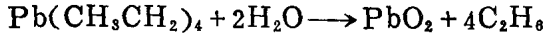
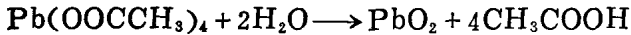


试纸制备如下：分别溶解1g三氯化铁（ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）和2g亚铁氰化钾（ $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）于50mL丙酮中，制成各自的丙酮溶液。先将滤纸片浸入三氯化铁丙酮溶液，然后把纸片放入80℃烘箱中烘干。取出放冷后，置入盛有五氧化二磷的干燥器中过夜。然后将滤纸片取出，在干燥环境中滴加亚铁氰化钾丙酮溶液。纸片风干后仍放入前述干燥器中保存备用。干燥的滤纸片应不显蓝色。

试验时，使试纸与气体或液体试样接触，观察颜色变化。如试纸变蓝色，表示试样中有水分存在。

四乙酸铅或四乙基铅法

许多液体有机化合物可以用四乙酸铅或四乙基铅的苯溶液检测其水分。反应如下：



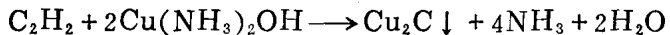
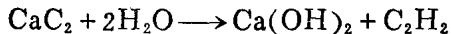
当有水存在时，溶液呈棕色。此法可检出 0 ~ 100ppm 的水分，适用于如乙醚、丙酮、乙腈、二溴丙烷、氯仿、苯甲醚、丁内酯和乙酸乙酯等纯溶剂中的水分检测以及某些非水溶液中的水分检测。

试验时先称取四乙酸铅或四乙基铅 3 g，溶于无水苯中，制成 3 % (g/mL) 的苯溶液。

取试液 5 mL 置入试管中，加入试剂溶液 2 mL，振摇后如溶液呈现棕色，表示试液中有水分存在。

碳化钙法

碳化钙遇水产生乙炔。乙炔与二氨基氢氧化亚铜作用，生成红棕色的乙炔亚铜沉淀：



碳化钙须先用无水乙醚洗涤，然后加入试样（对于固体试样须先溶解于无水有机溶剂中），振摇，倾入二氨基氢氧化亚铜溶液中，如出现红色浑浊或沉淀，表示试样中含有水分。

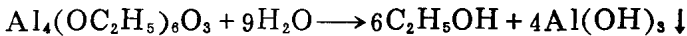
二氨基氢氧化亚铜溶液的配制：溶解 1 g 五水硫酸铜于水中，加入 3 g 盐酸羟胺和 4 mL 浓氨水，稀释至 50 mL。

上述各种方法都是利用发生显色反应来检出水分的，是水分定性的比色法。下面将要介绍利用反应中溶液出现浑浊或沉淀来判断水分的存在的方法，这是水分定性的比浊法。

比浊法

比浊法有多种，先介绍乙醇铝法。

碱性乙醇铝遇水，生成氢氧化铝：



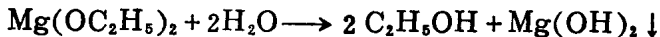
随试样所含水分的多少，形成程度不同的氢氧化铝白色浑浊或沉淀。

采用此法可检出一些有机溶剂中的微量水分。例如，可检出乙醇中所含0.05%的水分；甲醇中所含0.1%的水分；乙醚中所含0.005%的水分和乙酸乙酯中所含0.1%的水分等。

碱性乙醇铝的制备：将铝屑用乙醚去油后用 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液处理至开始有氢气放出为止。然后用水洗涤铝屑，加入0.5%氯化汞溶液。数分钟后倾去液体得铝汞齐，将其用无水乙醇和乙醚洗涤，晾干。将铝汞齐与乙醇混合，再加少量碘或1 mL四氯化碳，加热后即制得乙醇铝 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Al}$ 。加热乙醇铝到 330°C ，即得碱性乙醇铝 $\text{Al}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)_6\text{O}_3$ 。取碱性乙醇铝10g，溶解于100 mL二甲苯中，得到碱性乙醇铝的二甲苯溶液。

检测时，取有机溶剂5 mL，置入试管中，加入碱性乙醇铝的二甲苯溶液3 mL，如溶液出现白色浑浊或沉淀，表示有机溶剂中含有水分。

乙醇镁 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 遇水也会有氢氧化镁的白色浑浊或沉淀出现：



此方法也可用来检测有机溶剂中的水分。

利用比浊法检出一些有机物中的微量水分时灵敏度高，有的比浊检测水分的方法已列入国家标准或部颁标准中。

下面介绍检测增塑剂中微量水分的比浊法。这种方法是基于水与某些有机物不相混溶，当有机物含有水分时经剧烈振摇则出现浑浊的原理。这是水的比浊的又一种形式。

仪器与试剂：

比浊量筒：容积100 mL（或20 mL），带塞，刻度分度为1 mL。

汽油：直馏汽油，80℃以上的馏分或溶剂汽油，80~120℃的馏分。

苯：用水饱和。其方法是，注苯于锥形瓶中，加过量水，装上回流冷凝器，在沸水浴上回流30min。取出溶液冷却，静置一昼夜，取上层液备用。

检测方法：

(1) 称取1g试样（准确称至0.01g），置入20mL带塞的比浊量筒中，在15~20℃下，把20mL水饱和的苯分四次加入，每次加入后，均剧烈摇动，观察其浑浊程度，与同体积同温度的标准水饱和的苯在同样操作条件下比浊，如浊度比标准液大，示有水分存在。

(2) 取试样5mL，置于100mL带塞的比浊量筒中，在20℃下，每次加入5mL汽油，剧烈摇动，直至总体积达100mL。每次观察其浑浊程度，与同体积同温度的汽油在同样操作条件下进行比较，如试液浊度大，示有水分存在。

检测丙酮中的微量水分是将10mL丙酮试样与50mL无水苯或无水甲苯倾入100mL比浊量筒中，观察其浊度，与不加试样的同体积无水苯或无水甲苯在同样操作条件下进行比较，以判断丙酮中是否有水分。

有些时候可取一定体积溶剂（如氯仿、二甲苯等）简单进行冷却，从而使其中所含水分在有机溶剂中的溶解度降低，产生浑浊来检测其水分。例如，间二甲苯中微量水分的检测可照下述步骤进行。

取10mL试样，置充分干燥的具塞比浊量筒中，立即塞紧塞子，置冰浴中冷却3~5min，观察其浑浊程度，以判断试样是否含有水分。

其他方法

当对水分检出的要求不高时，可采用下列几种比较简单的方法。