



# 中华人民共和国国家计量检定规程

JJG 1044—2008

## 卡尔·费休库仑法微量水分测定仪

Instrument for KF Coulometry Titration

2008-09-27 发布

2009-01-01 实施

国家质量监督检验检疫总局发布

**本规程主要起草人：**

王乐新（山东省计量科学研究院）

林振强（山东省计量科学研究院）

王 云（山东省计量科学研究院）

**参加起草人：**

赵 玮（淄博华坤电子仪器有限公司）

## 目 录

1 范围	( 1 )
2 引用文献	( 1 )
3 概述	( 1 )
4 计量性能要求	( 2 )
4.1 示值误差	( 2 )
4.2 测量重复性	( 2 )
4.3 电解速度	( 2 )
4.4 零点平衡时间	( 2 )
5 通用技术要求	( 2 )
5.1 仪器外观	( 2 )
5.2 仪器的电解池系统	( 2 )
5.3 仪器的电路系统	( 2 )
5.4 显示系统	( 3 )
5.5 安全指标	( 3 )
6 计量器具控制	( 3 )
6.1 检定条件	( 3 )
6.2 检定项目	( 3 )
6.3 检定方法	( 4 )
6.4 检定结果的处理	( 5 )
6.5 检定周期	( 5 )
附录 A 微量注射器的校准	( 6 )
附录 B 微量水分测定仪检定原始记录	( 7 )
附录 C 检定证书内页格式	( 9 )
附录 D 检定结果通知书内页格式	( 10 )
附录 E 卡尔·费休试剂的配制	( 11 )

# 卡尔·费休库仑法微量水分测定仪检定规程

## 1 范围

本规程适用于卡尔·费休（Karl Fischer）库仑法微量水分测定仪的首次检定、后续检定和使用中检验，型式评价中有关计量性能要求及试验方法可参照使用。

## 2 引用文献

GB/T 7600—1987《运行中变压器油水分含量测定法(库伦法)》

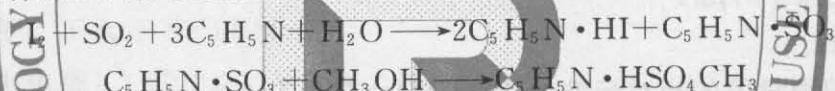
使用本规程时，应注意使用上述引用文献的现行有效版本。

## 3 概述

卡尔·费休库仑法微量水分测定仪（以下简称仪器）主要用于测定石油、化工、轻工、电力、医药、农药、环保、地质、食品等行业产品中的水分含量，其工作原理如下：

当碘氧化二氧化硫时，会吸收水分，卡尔·费休试剂（含碘、无水吡啶、二氧化硫、无水甲醇的混合液）再与水反应，反应终点用电极法判定。

卡尔·费休试剂同水反应的化学方程式为：



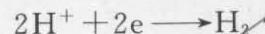
所用的卡尔·费休试剂溶液是由一定浓度的单质碘和充有二氧化硫的无水吡啶、无水甲醇等试剂混合而成（见附录E），通过电解在阳极上形成碘，碘又与水反应生成氢碘酸，直至水全部反应完毕为止。反应终点用一铂电极来检测指示。

在电解过程中，电极反应如下：

阳极：



阴极：



在整个过程中，二氧化硫消耗的物质的量与水的物质的量相等。

依据法拉第电解定律：

$$\frac{W}{M} = \frac{Q}{nF}$$

式中：W——样品中的含水量，g；

M——水的摩尔质量，g/mol；

Q——电解电量，C；

F——法拉第常数，C/mol；

n——电子转移个数。

若样品中的含水量单位取μg，水的摩尔质量取18 g/mol，电解电量单位取mC，法

拉第常数取 96 485 C/mol, 则样品中的水分含量计算式可简化为:

$$\frac{W \times 10^{-6}}{18} = \frac{Q \times 10^{-3}}{2 \times 96 485}$$

即

$$W = \frac{Q}{10.721} \quad (1)$$

式中: W——样品中的水分含量,  $\mu\text{g}$ ;

Q——电解电量, mC;

18——水的相对分子质量。

卡尔·费休库仑法微量水分测定仪的组成如图 1 所示。

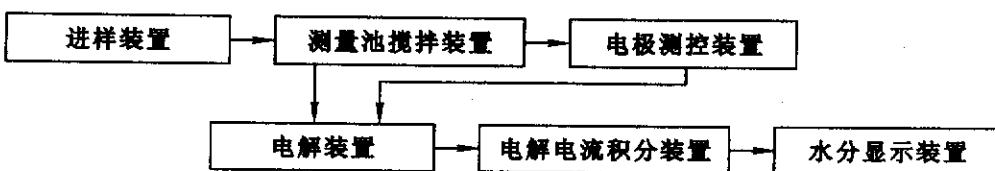


图 1 卡尔·费休库仑法微量水分测定仪组成方框图

## 4 计量性能要求

### 4.1 示值误差

$\pm(5\% \text{ 检定点} + 3)\mu\text{g}$ 。

### 4.2 测量重复性

100  $\mu\text{g}$  点的测量值的相对标准偏差 (RSD) 不大于 3%。

### 4.3 电解速度

电解 1 000  $\mu\text{g}$  的水所用的测量时间不大于 3 min。

### 4.4 零点平衡时间

不大于 2 min。

## 5 通用技术要求

### 5.1 仪器外观

5.1.1 仪器铭牌应标明名称、型号、制造厂名、产品系列号、出厂日期等内容的标牌, 国产仪器应有制造计量器具许可证标志。

5.1.2 仪器外观不应有影响仪器正常工作的机械损伤。

5.1.3 仪器的各紧固件均应紧固, 工作正常。

### 5.2 仪器的电解池系统

仪器的电解池系统应密封良好, 电极、干燥管、磨塞拆装顺利。

### 5.3 仪器的电路系统

5.3.1 仪器电源线、信号线等插件紧密, 各开关、旋钮、按键等功能正常, 指示灯灵敏, 显示器清晰。

5.3.2 电解池搅拌系统正常，能调速。

#### 5.4 显示系统

5.4.1 正常显示水分的测量值及正常显示电解速度的变化值或变化趋势。

5.4.2 具有用文字、代码、指示灯或声音提示仪器处于调零、空白测试、样品测量和测试结果等状态的功能。

5.4.3 具有指示卡尔·费休试剂过碘、过水的功能。

#### 5.5 安全指标

5.5.1 绝缘电阻：仪器的电源线与机壳间的绝缘电阻不低于  $20\text{ M}\Omega$ 。

5.5.2 绝缘强度：仪器的电源线与机壳间的绝缘强度能承受  $50\text{ Hz}$ 、 $1\text{ 500 V}$  正弦交流电压历时  $1\text{ min}$ ，无击穿及飞弧现象。

5.5.3 泄漏电流：仪器的电源线与机壳间的泄漏电流不大于  $5\text{ mA}$ （峰值）。

### 6 计量器具控制

计量器具控制包括首次检定、后续检定和使用中检验。

#### 6.1 检定条件

##### 6.1.1 环境条件

6.1.1.1 检定室应清洁无尘，无易燃、易爆和腐蚀性气体，排风良好；

6.1.1.2 温度： $(10\sim 30)^\circ\text{C}$ ；

6.1.1.3 湿度：不大于  $80\%\text{RH}$ ；

6.1.1.4 供电电源： $(220\pm 22)\text{V}, (50\pm 1)\text{Hz}$ ；

6.1.1.5 仪器应平稳放在工作台上，周围无强烈机械振动和电磁干扰源，仪器接地良好。

##### 6.1.2 检定设备

6.1.2.1 秒表：分度值不大于  $0.1\text{ s}$ ；

6.1.2.2 微量注射器：满量程  $10\text{ }\mu\text{L}$ ,  $100\text{ }\mu\text{L}$  各一支（微量注射器校准方法见附录 A）；

6.1.2.3 分析天平，感量为  $0.01\text{ mg}$ ；

6.1.2.4 绝缘电阻表： $500\text{ V}$ , 10 级；

6.1.2.5 耐压试验仪；

6.1.2.6 泄漏电流测试仪。

##### 6.1.3 标准物质

6.1.3.1 水-甲醇标准物质（水含量  $1\text{ mg/g}$ ，不确定度  $1.4\%$ ， $k=2$ ）；

6.1.3.2 蒸馏水。

注：水-甲醇标准物质应使用经国家计量行政部门批准颁布的有证标准物质。

#### 6.2 检定项目

检定项目要求见表 1。

表 1 检定项目要求

检定项目	首次检定	后续检定	使用中检验
外观	+	+	+
示值误差	+	+	+
重复性	+	+	+
电解速度	+	+	-
零点平衡时间			-
绝缘电阻	+	-	-
绝缘强度	+	-	-
泄漏电流	+	-	-

注：1 “+”为需检项目；“-”为不需检项目。  
2 经维修后可能对仪器安全影响较大时，其后续检定按首次检定进行。

### 6.3 检定方法

#### 6.3.1 检定前准备

按说明书要求预热仪器，待仪器稳定后，再对仪器进行以下项目的检定。

#### 6.3.2 通用技术要求的检定

##### 6.3.2.1 按 5.1、5.2 要求，目视、手动检查，按 5.3、5.4 要求通电、手动检查。

#### 6.3.2.2 绝缘电阻的检定

在电源线与机壳之间施加 500 V 直流试验电压，稳定 5 s 后，测量绝缘电阻。

#### 6.3.2.3 绝缘强度的检定

用电压试验装置分别在电源线与地线端之间施加试验电压 1 500 V，限流 5 mA，并保持 1 min，观察是否出现飞弧和击穿现象，然后平稳下降到零。

#### 6.3.2.4 泄漏电流的检定

在电源线与机壳之间接上泄漏电流测试仪，将电压调至 242 V，测量一次，再变化一下电源极性，重复测量一次，取两次中的最大值，即为仪器的泄漏电流。

#### 6.3.3 示值误差检定

在(10~5 000)  $\mu\text{g}$  范围内，选取 10, 100, 1 000, 5 000  $\mu\text{g}$  四个点的左右进行检定，为减小测量误差，不同的检定点采用不同的标准物质和微量进样器（如表 2）。测量时，首先用所需微量进样器抽取标准物质（或蒸馏水）至所需刻度，在分析天平上称量进样针的质量  $W_1$ ，然后进样，进样器针头必须进入电解液液面以下，全部注入试样后拔出，擦干进样针外面沾上的电解液，称量进样器的质量  $W_2$ ，分别对不同含水量的标准物质重复测量 3 次，检定点的测量值与标准值之差的平均值即为仪器示值误差。

表 2 不同的检定点采用不同的标准物质和微量进样器

含水量检定点	标准物质	采用微量进样器
(10~1 000) μg	1 mg/g 水-甲醇	10 μL, 100 μL, 1 mL
(1 000~5 000) μg	蒸馏水	10 μL

示值误差按式(2)计算:

$$\Delta x = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 (x_i - x_s) \quad (2)$$

式中:  $\Delta x$ —示值误差, μg;

$x_i$ —检定点的测量值, μg;

$x_s$ —检定点的标准值, μg。

#### 6.3.4 测量重复性检定

当仪器稳定后, 用 10 μL 微量进样器注入 10 μL 浓度为 1 mg/g 的水-甲醇标准物质。连续进样 6 次, 记录仪器显示的含水量, 定量重复性以含水量测量结果的相对标准偏差 RSD 表示, 按式(3)计算:

$$RSD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \times \frac{1}{\bar{x}} \times 100\% \quad (3)$$

式中: RSD—相对标准偏差, %;

$n$ —测量次数;

$x_i$ —第  $i$  次测量值;

$\bar{x}$ — $n$  次测量的算术平均值, μg;

$i$ —进样序号。

#### 6.3.5 电解速度的检定

在进行 1 000 μg 点的检定时, 从样品滴定开始用秒表计时至滴定结束停止计时, 即为测量时间。

#### 6.3.6 零点平衡时间的检定

仪器空电解平衡三次后, 再记录仪器空电解平衡所用的时间, 即为零点平衡时间。

#### 6.4 检定结果的处理

按本规程检定合格的仪器发给检定证书(检定证书内页格式见附录 C), 检定不合格的仪器发给检定结果通知书(检定结果通知书内页格式见附录 D)。

#### 6.5 检定周期

检定周期一般不超过 1 年。仪器如经过修理或对测量结果有疑问时, 可随时进行检定。

## 附录 A

### 微量注射器的校准

微量注射器应有良好的气密性，校准前应清洗、干燥。校准用的水银应洁净。

校准方法：室温下，抽取一定容量的水银，用硅橡胶垫堵住针头。在十万分之一克的分析天平上称量。然后打出水银，再称量一次，用差减法可得水银的质量，然后按下式计算体积。

$$V = \frac{M_1 - M_2}{\rho_{\text{水银}}}$$

式中： $V$ ——实际体积，mL；

$M_1$ ——第一次称量的质量，g；

$M_2$ ——第二次称量的质量，g；

$\rho_{\text{水银}}$ ——该室温下水银的密度，g/mL。

每个体积点校正6次，取算术平均值。其相对标准偏差应在1%以内。

## 附录 B

## 微量水分测定仪检定原始记录

送检单位		送检单位地址	
仪器名称		生产厂	
仪器型号		出厂编号	
室温	℃	湿度	%RH
标准器名称	标准物质	标准器证书号	
测量范围		有效期至	
检定日期		有效期至	
检定员		核验员	

1 外观:

2 示值误差( $\mu\text{g}$ )

元素	检定点	$W_1$	$W_2$	标准值 ( $W_1 - W_2$ )	测量值	差值	示值误差 (平均值)	结论
含水量	10							
	100							
	1 000							
	5 000							

## 3 示值重复性

次数	实测值/ $\mu\text{g}$	平均值/ $\mu\text{g}$	相对标准偏差	结论
1				
2				
3				
4				
5				
6				

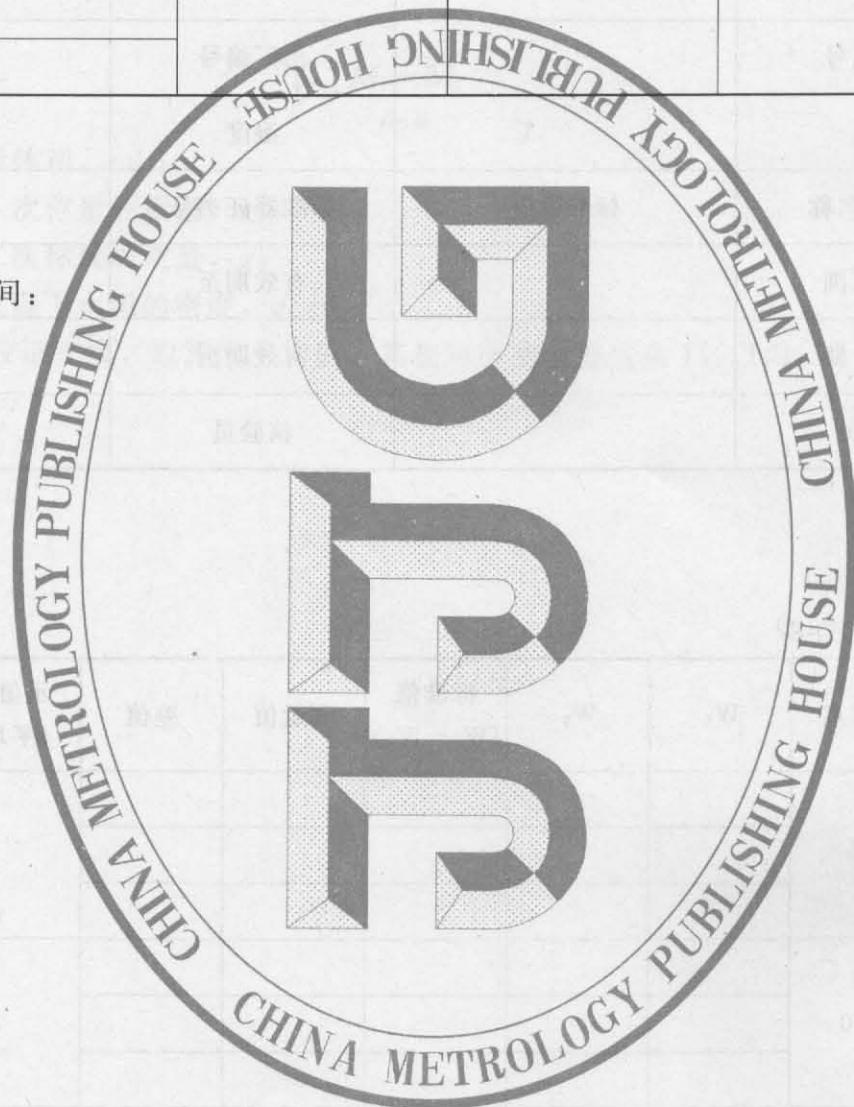
4 电解速度:

5 零点平衡时间:

6 绝缘电阻:

7 绝缘强度:

8 泄漏电流:



## 附录 C

## 检定证书内页格式

检定环境条件：

温度 \_\_\_\_\_ °C

湿度 \_\_\_\_\_ %RH

## 检 定 结 果

检定项目		技术要求	检定结果
外观		标识齐全，功能正常，没有影响正常工作的损伤	
示值误差	10 $\mu\text{g}$	$\pm(5\% \text{ 检定点} + 3)\mu\text{g}$	
	100 $\mu\text{g}$		
	1 000 $\mu\text{g}$		
	5 000 $\mu\text{g}$		
重复性 (RSD)		3%	
电解速度		10 min	
零点平衡时间		2 min	
绝缘电阻		20 M $\Omega$	
绝缘强度		50 Hz, 1 500 V, 限流 5 mA, 1 min, 无击穿及飞弧现象	
泄漏电流		$\leqslant 5$ mA	

## 附录 D

## 检定结果通知书内页格式

检定环境条件：

温度 \_\_\_\_\_ °C

湿度 \_\_\_\_\_ %RH

## 检 定 结 果

检定项目		技术要求	检定结果
外观		标识齐全，功能正常，没有影响正常工作的损伤	
示值误差	10 $\mu\text{g}$	$\pm(5\% \text{ 检定点} + 3)\mu\text{g}$	
	100 $\mu\text{g}$		
	1 000 $\mu\text{g}$		
	5 000 $\mu\text{g}$		
重复性 (RSD)		3%	
电解速度		10 min	
零点平衡时间		2 min	
绝缘电阻		20 M $\Omega$	
绝缘强度		50 Hz, 1 500 V, 限流 5 mA, 1 min, 无击穿及飞弧现象	
泄漏电流		$\leq 5$ mA	

不合格项目：

## 附录 E

### 卡尔·费休试剂的配制

为了便于保存，分别配制成甲、乙两种溶液，贮存于棕色容量瓶中。使用时等体积混合。

、溶液甲——将 450 mL 无水甲醇与 450 mL 无水吡啶混合，在冰浴中冷却，然后通入经硫酸干燥的二氧化硫 90 g。

溶液乙——取 30 g 碘溶于 1 000 mL 无水甲醇中。