

# JJG1044-2008《卡尔·费休库仑法微量水分测定仪》检定规程解读

□王乐新 王云

卡尔·费休库仑法微量水分测定仪广泛应用于测定石油、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。由于近年各单位对产品质量的重视,对该种仪器的应用逐年增加,因此制定该种仪器的检定规程就显得尤为迫切和重要。经过努力,JJG1044-2008《卡尔·费休库仑法微量水分测定仪》检定规程于2008年9月27日经国家质检总局批准发布,并自2009年1月1日起施行。

规程发布实施后,全国的咨询电话不少。由于该种仪器操作较为简单,规程中的检定方法比较详细,因此咨询仪器检定方法的较少,而咨询标准物质相关问题的较多。在写该规程时,仪器测定低含水量值的检定,需要有国家标准物质的支撑,当时国家计量院已有水-甲醇标准物质,水含量为1mg/g,但是由于生产量很少,经常买不到。我单位现在正在研制和申报水-甲醇标准物质,但这需要一个比较长的过程。标准水溶液买不到,但检定水分测定仪又必须有水-甲醇标准溶液才行,怎么办?目前状况下,只能自己配制。在控制好不确定度的前提下,是可以自己配制水-甲醇标准溶液的。下面就规程起草中所遇到的一些问题和想法、规程的适用范围、在仪器检定中的注意事项和标准物质的配制方法等作如下说明。

## 一、关于规程的名称及适用范围的说明

关于规程的名称,为什么不称之为《微量水分测定仪》检定规程,而必须限定在卡尔·费休库仑法微量水分测定仪的范围?

据了解,微量水分测定仪的种类目前按分析方法大致分为烘干法水分测定仪、电阻(电导)法水分测定仪、卡尔·费休体积(滴定)法水分测定仪、卡尔·费休库仑法水分测定仪四大类。前两种已有国家计量检定规程,此次编写规程开始想把卡氏体积(滴定)法和卡氏库仑法都写入规程,但后来发现卡氏滴定法的仪器种类较多,技术指标差别又太大,只有进口的数字滴定式仪器和库仑法仪器技术指标接近。笔者在多年的仪器检校过程中发现,国产数字体积(滴定)式水分仪由于精密加工技术较差,或是材料耐磨性

较差等原因,仪器出厂时技术指标还可以,但使用几年后,由于磨损、密封技术较差或机械传动回差较大,技术指标下降很多,把它们限定在一个规程中,将会造成很多仪器不合格。此外,卡氏手动体积(滴定)式水分测定仪测量范围窄、准确度低,若要拓宽测量范围、提高准确度,针对不同的检定就必须配制不同滴定度的滴定液多种,但对滴定液的不确定度进行分析又成问题,并且滴定液不易存放,滴定度容易改变。所以,最后没有把“体积(滴定)式微量水分测定仪”写入规程中。而“数字体积(滴定)式微量水分测定仪”可以参照本规程执行(技术指标相近)。

## 二、规程的试验情况

在规程起草过程中,我们通过和生产厂家合作的方式,对卡尔·费休库仑法微量水分测定仪进行了大量的实际检测,为编写规程积累了第一手技术数据。微量水分测定仪的校准工作在我院已开展多年,过去我们在水分仪的检测中,大多采用相对示值误差方式。在规程编写初期也想采用相对示值误差的测量方式,但我院校准规范要求校准的水分含量较大,在(500~5000) $\mu\text{g}$ 范围内,用纯水测量仪器的相对示值误差是可行的。但是水分在500 $\mu\text{g}$ 以下范围的测量,在实际应用中是最多的,这个范围内的准确与否是非常重要的,这也是编写国家计量检定规程的主要目的。因此,规程中必须包含极微量水分段。当水分为10 $\mu\text{g}$ 时,再进纯水已经不行了,即使进水-甲醇标准溶液,其仪器的相对示值误差也太大,达到30%以上,我们把示值误差30%以上的仪器判定为合格显然是不合适的。那么,是否可将10 $\mu\text{g}$ 点定为绝对误差,其他检定点定为相对误差?示值误差评定标准既不统一,不确定度分析又不好评定,最后还是将示值误差统一采用 $\pm(5\%\text{检定点}+3)\mu\text{g}$ 来评定,这也符合仪器测量范围内的误差线性分布特性。

## 三、测量为何不取范围而取检定点

在其他规程中大多取检定测量范围而不是检定点。且取测量范围的规程,检定用标准物质的含量大多是不连续的,而水分测定仪的水含量检定用标准物质是连续的。这

就容易对同一台仪器带来不同的评价结果。比如有一台在 $10\mu\text{g}$ 点不合格,但在 $100\mu\text{g}$ 点却合格的仪器,当把示值误差定为 $(10\sim 100)\mu\text{g}$ 测水范围时,进样接近 $10\mu\text{g}$ 点时判定仪器为不合格;当进样接近 $100\mu\text{g}$ 点时判定仪器为合格,同一范围,同一台仪器却由于测量方式不统一而带来不同的评价结果,不好界定。选择检定点误差就产生在这个点上,这样较科学,不会因测量方法不同而导致仪器合格或不合格的不同结果,因此,最后还是确定用检定点来检定仪器的示值误差。

#### 四、标准物质为何选取甲醇-水

虽有许多水含量标准物质,但JJG1044-2008采用水-甲醇标准物质作为检定用标准物质。为何不采取其他固体标物和液体标物呢?主要原因是固体物质取样、称样、进样过程较长,暴露在空气中易改变水分含量,进样时还需打开电解池,致使电解池中进入含水的空气而影响测量结果,其他溶液标物由于内含物成分不同可能与电解液发生反应,而水-甲醇标准物质中,甲醇是电解液的组成部分,水是被测标物,由于测大水量值时直接进纯水,只有在微水量值时才进水-甲醇标准物质,这样标准物质不至于影响电解液的配比及零平衡点。所以,采用水-甲醇标准物质。

#### 五、检定项目的设立及意义

- 1.示值误差:检定仪器水含量测量结果是否准确。
- 2.测量重复性:检定仪器在测量相同水含量物质时的再现性。
- 3.电解速度:检定仪器的分析效率。
- 4.零点平衡时间:检定仪器密封是否完好、电极是否污染、电解液是否过期、放大电路是否稳定等。
- 5.绝缘电阻:检定仪器的安全性能。
- 6.绝缘强度:检定仪器的安全性能。
- 7.泄漏电流:检定仪器的安全性能。

#### 六、检定中应注意的事项

我们在日常检定中发现,用称重进样法检定仪器比用体积进样法测量误差要小,但较为麻烦。如果检定仪器和天平室较近还可以,但如果较远,检定就极不方便。而用体积进样法检定仪器在大部分情况下是可行的(进样器误差较大时、人为进样误差较大时则不行),当仪器用体积进样法检定合格时,可以判为合格。当仪器检定不合格时,再将仪器搬到天平室附近进行称重进样来最终判定仪器是否合格。

此外,规程中有一处录入性错误,即电解速度的计量性能要求应为 $10\text{min}$ ,与规程附录C和D中的电解速度的技术要求相一致。

#### 七、水-甲醇标准溶液的配制

如何配制水-甲醇标准溶液?写规程时,为了靠向已有

的水标准物质,而采用的 $1\text{mg/g}$ 水-甲醇标准物质, $1\text{mg/g}$ 水标准物质能用,但并不是检定水分测定仪的最佳配比,因水含量太低极易吸收空气中的水分,而影响测量结果。最佳配比为 $10\text{mg/mL}$ (或 $10\text{mg/g}$ )左右。现对配制方法及注意事项作较为详细的说明。

所需设备:天平:十万分之一;体积滴定法水分测定仪:检测合格;甲醇:色谱纯(液相色谱仪用即可,最好是新的,含水量低);容量瓶:A级合格;微量进样器:检测合格。

(1)首先必须配制较大的量,因为甲醇易吸水,甲醇量少吸收空气中的水分占比较大;本底测量时水分含量变化较大;称量添加水分误差较大。容量瓶至少应在 $100\text{mL}$ 以上。

(2)选取色谱纯甲醇,倒入已知重量的容量瓶中,摇匀。抽取 $500\mu\text{L}$ 左右甲醇称重后进样到已平衡好的体积滴定法水分测定仪中,再称重。连续进样6次,算出甲醇中的本底含水量,称量装甲醇的容量瓶重量,算出甲醇量,再算出应添加的纯水量,用适宜的进样器抽水在天平称量后添加,得到 $10\text{mg/g}$ 的水-甲醇溶液。

(3)选取色谱纯甲醇,倒入容量瓶中,摇匀。抽取 $500\mu\text{L}$ 左右甲醇称重后进样到已平衡好的体积滴定法水分测定仪中,再称重。连续进样6次,算出甲醇中的本底含水量,再算出应添加的纯水量,将纯水注入装甲醇的容量瓶中,再注入甲醇至刻线,得到 $10\text{mg/mL}$ 的水-甲醇溶液。

以上两种配制方法,前一种影响因素较小,只与天平 and 体积滴定法水分测定仪的误差有关,和进样器、容量瓶无关,不确定度较小,这也是我们应用比较好的方法。缺点是配制量较少,受空气中水分的影响较大,最好在天气干燥时配制。配制成质量比,体积进样时必须乘以 $0.792$ 密度系数,当然也可以用 $0.792$ 密度系数换算配制成 $10\text{mg/mL}$ 的水-甲醇溶液,这在体积进样时较为方便。

在配制过程中,选择体积滴定法水分测定仪的原因是因为测定甲醇的本底含水量时,必须加大进样量(有时需进 $\text{mL}$ 级的甲醇)才能准确测出本底水含量,而库仑法水分仪在大剂量加入甲醇时,电解液配比发生较大改变,容易造成测定开始时的零点和测定后的零点不同,误差越测越大。而体积滴定法水分测定仪开始滴定时用的就是纯甲醇,加大进样量也不会出现测量误差增大的情况。

用上述方法测定甲醇本底水分时,当稳定测得一个值时,应当再加大进样量测量,以验证本底水分的测量是否准确;当经计算添加水分后再进行反测,同样可以验证仪器的示值误差,这在以后的不确定度计算中用到。经对不确定度的计算,结果满足规程( $U=1.4, k=2$ )的要求。

作者单位【山东省计量科学研究院】