

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2017.02.009

# 卡尔·费休法测定乳化炸药含水量<sup>\*</sup>

彭云昆 刘桦 谢元丽 余燕 郗泽  
云南安化有限责任公司(云南昆明,650301)

[摘要] 文章对乳化炸药中水分的存在形式进行了分析,并提出了一种适用于乳化炸药含水量的测定方法——卡尔·费休水分测定法。经过测定不同生产工艺、不同乳化剂的乳化炸药样品的含水量,并作重现性试验和回收试验,表明该方法在测量乳化炸药含水量时,具有测量时间短、精度高、测量结果重现性好等特点,适合在生产线或实验室进行推广应用。

[关键词] 乳化炸药;含水量;测定;卡尔·费休法

[分类号] TD235.2<sup>+1</sup>

## Determination of Water Content in Emulsion Explosive by Karl Fischer Method

PENG Yunkun, LIU hua, XIE yuanli, YU Yan, XI Ze  
Yunnan Anhua Co., Ltd. (Yunnan Kunming, 650301)

[ABSTRACT] Water form in emulsion explosive was analyzed, and a method for determination of the water content in emulsion explosive, Karl Fischer method, was proposed. Water contents in emulsion explosives by different production process and different emulsifier were tested, and reproducibility test and recovery test were also conducted. Results show that this method has short measurement time, high accuracy, and good repeatability of measurement results. It is suitable for application on production line or in lab.

[KEYWORDS] emulsion explosive; water content; measurement; Karl Fischer method

### 引言

在乳化炸药中,水是氧化剂的主要溶剂,是帮助分散相为均匀溶液的唯一介质<sup>[1]</sup>。作为一种含水炸药,水分含量对乳化炸药的爆轰参数有显著影响<sup>[2]</sup>。乳化炸药含水量测定对指导科研生产和理论研究具有重要意义。目前,常见的乳化炸药含水量测定方法主要有共沸蒸馏法<sup>[3]</sup>(丁字塔水分测定仪法)和气相色谱法<sup>[4]</sup>。共沸蒸馏法是以溶剂甲苯或苯溶解乳化炸药中的一些可溶组分,它们与硝酸铵水溶液形成混合物。在加热的情况下,这些混合物在测定仪的烧瓶中发生共沸,经由蒸发、冷凝、分离等过程,然后,在水分接收器中利用密度的不同测量出水分的含量<sup>[5]</sup>。这种方法需要将炸药中的水分全部蒸馏、分离出来,单个样品的测定时间至少在40 min以上。且该方法读数精度较低,当馏出水分的体积低于0.3 mL时,读数区的最小刻度为0.03

mL;当馏出水分的体积高于0.3 mL时,读数区的最小刻度则为0.1 mL(图1),并由此带来一定的测试误差。

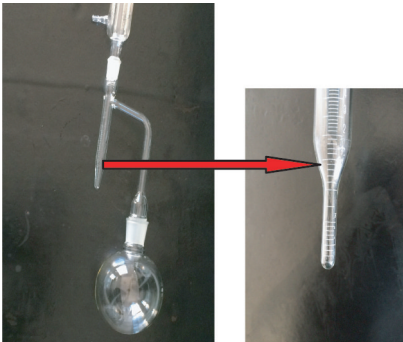


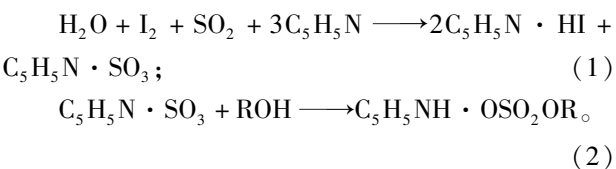
图1 共沸蒸馏法蒸馏装置  
Fig.1 Distillation unit of azeotropic distillation method

气相色谱法是将一定量的乳化炸药试样溶解在苯或异丙醇中,然后用气相色谱法测定有机相中的水分含量,即为乳化炸药中的水分含量<sup>[5]</sup>。气相色谱

<sup>\*</sup> 收稿日期:2016-07-14  
作者简介:彭云昆(1972-),男,高级工程师,从事民用爆炸物品理化检测工作。E-mail:pyk2003@163.com

谱法是一种能准确测量乳化炸药含水量的方法,但需要进行标准曲线绘制、吸收峰面积的测量计算等,操作较为复杂,对人员的要求也比较高,加上仪器价格昂贵、检测时间长等因素的影响,在生产上应用有一定的局限性。因此,需要根据乳化炸药的水分特点选择一种适宜的测定方法。

卡尔·费休法是目前应用比较广泛的一种水分测定方法,具有化学反应系数大,反应速度快,与水的反应选择性较强,受其他因素的干扰较小,测试过程简单、快速、准确度高等优点<sup>[6]</sup>。其方法原理是利用已知滴定度的卡尔·费休试剂(碘、二氧化硫、吡啶和甲醇组成的溶液)与存在于试样中的任何水(游离水和结晶水)进行定量反应,生成氢碘酸吡啶和甲基硫酸吡啶,消耗了的碘在阳极电解产生,从而使氧化还原反应不断进行,直至试样中的水分全部耗尽为止。由此,可利用卡氏试剂的消耗量计算出水分的含量。其化学反应式如下<sup>[7]</sup>:



卡尔·费休法可进行石油化工类产品的含水量测定<sup>[8]</sup>,因此,可在油性试液中进行非水滴定,这样就可抵消乳化炸药中油相材料对测定的干扰。

1 乳化炸药中水分的存在形式及测定方法选择

1.1 水分的存在形式

一般情况下,水分在物质中存在 3 种形式<sup>[9]</sup>:

1) 自由水(游离水)。由分子间力形成的吸附水及充满毛细管体或巨大孔隙中的毛细管水。这类水以溶液的状态存在,能保持水本身的物理性质,易蒸发和挥发,故可采用蒸馏、干燥等方式进行测定。

2) 亲和水(结晶水)。以配位键形式结合的水,如强极性基团单分子外的水、分子层中的水以及弱极性基团以氢键结合的水。这类水向外蒸发的能力较弱,蒸发时较自由水需要更多的能量。因此,该类水一般不宜采用蒸馏、干燥等方法进行测定。

3) 结合水(束缚水)。与极性基团如羧基、氨基、羟基、巯基等以氢键结合的水,或与糖分子结合形成的结晶水。这类水结合力最大,难以蒸发和挥发,其含水量只能用化学、气相色谱、核磁共振、近红外光谱等方法进行测定。

1.2 乳化炸药中水分的存在形式

乳化炸药中的水分与氧化剂无机盐混溶后,借助乳化剂的作用,均匀分散在含有分散气泡或空心玻璃微珠等多孔物质的油相连续介质中,形成油包水型的乳胶体。随着乳胶基质温度的下降,其中的无机盐固态化学势小于其在溶液中的化学势,无机盐从溶液中析出晶体<sup>[10]</sup>,此时,一部分水分被无机盐晶体包覆,并以配位键的形式结合,形成结晶水。还有一部分水分则与乳化剂中的亲水基团(如羟基、羧基、氨基等)结合,形成稳固的结合水。另外,还有一部分水游离在乳胶粒子间,即自由水。因此可以认为,乳化炸药中的水分共有 3 种存在形式,即结晶水、结合水和自由水。

1.3 乳化炸药含水量测定方式的选择

乳化炸药中的水有多种存在形式,在选择水分测定方法时,既要考虑油相材料对测定的干扰,也要考虑乳化剂所含极性基团、亲水基团对测定结果的影响。因此,可先将乳化炸药破乳后,将其中的水分从油相的包覆中释放出来,再用卡尔·费休法(容量法)进行测定。还可以采用全自动卡尔·费休测定仪提高方法的测量精度和操作便捷性。也可以使用卡氏炉等辅助设备直接进行样品测定,缩短检测时间。

2 试样测定及计算

2.1 试验设备和试剂

瑞士 Metrohm Titrandos 精锐 870 型卡尔·费休水分测定仪(图 2),滴定管分辨率 0.1 μL;分析天平精度为 0.000 1 g;称量瓶;双组分卡尔·费休(KF)



图 2 卡尔·费休测定仪

Fig. 2 Karl Fischer measuring instrument

试剂。

2.2 试样测定

1) 试验开始前,应用二次蒸馏水标定 KF 试剂的滴定度。用 10 μL 的微量注射器注入经称量的 10 μL 纯水于测试池中,启动仪器滴定开始键。平行标定 2 次。待标定结束后,即可进行试样测试。

2) 在分析天平上准确称取 5 g(精确至 0.01 g) 乳化炸药样品,置于预先干燥的具塞磨口三角瓶中,加入预先加热至(60 ± 5)℃ 的甲苯 50 mL,称量其质量(精确至 0.000 1 g)。搅拌使样品完全溶解。

3) 用 5 mL 干燥的注射器移取 5 mL 甲苯,称量其质量(精确至 0.000 1 g),注入测试池进行滴定,用减重法确定注入甲苯的质量。同样,用 5 mL 干燥的注射器移取 5 mL 样品溶液,称量其质量(精确至 0.000 1 g),注入测试池进行滴定,用减重法确定注入样品溶液的质量。预置计算公式并输入样品质量后,仪器在滴定结束后自动显示测试结果。

计算公式为:

$$a = \frac{V \cdot T - V_0 \cdot T_0}{m \times \frac{m_1}{m_2} \times 1000} \times 100。$$

(3)

式中: $a$  为乳化炸药的水分质量分数,% ; $V$  为滴定样品所耗的滴定剂体积,mL;  $V_0$  为滴定空白溶剂所耗的滴定剂体积,mL;  $T$  为滴定剂的滴定度,mg/mL;  $T_0$  为空白溶剂的滴定度,mg/mL;  $m$  为样品质量,g; $m_1$  为注入样品池内样品溶液的质量,g;  $m_2$  为样品 + 甲苯的质量,g。

3 结果与讨论

3.1 测定结果的重现性验证

为验证卡尔·费休法(容量法)测定 1<sup>#</sup> 岩石乳化炸药含水量结果的重现性,对同一批次样品进行重复性检测,结果如表 1。

通过表 1 的数据可以看出,样品测试平行误差 0.42%,测试结果的标准偏差为 0.13 %,标准偏差低于气相色谱法的 0.22%<sup>[5]</sup>。但测试结果的平均值与水分在乳化炸药中的理论配比存在一定差别,经分析认为,造成这种差别的原因可能是:

1) 乳化炸药水相配料时,水的控制由液位和流量等折算后进行配比,其称量误差由最小计量单位(很多流量计最小计量单位为 10 kg)带入的系统误差造成。

2) 乳化过程中水分挥发造成,乳化炸药生产时,乳化和配料温度均接近或超过水的沸点温度,水

表 1 乳化炸药水分质量分数重复测定结果

Tab.1 Repetition measurement results of mass fraction of water in emulsion explosive

样品序号	测定值	平均值	理论配比	平行误差	标准偏差	%
1 <sup>#</sup>	8.97					
2 <sup>#</sup>	9.12					
3 <sup>#</sup>	9.26					
4 <sup>#</sup>	9.39					
5 <sup>#</sup>	9.01	9.18	9.6 ± 1.0	0.42	0.13	
6 <sup>#</sup>	9.11					
7 <sup>#</sup>	9.33					
8 <sup>#</sup>	9.22					
9 <sup>#</sup>	9.16					
10 <sup>#</sup>	9.20					

分挥发不可避免。

3) 在实际生产过程中,乳化炸药的水分配比是通过理论计算出来的,加上水相中各组分浓度缺乏有效的理化检测手段,因此,水分的配比数据只能通过推理计算出来。

3.2 不同乳化炸药样品的测定

卡尔·费休法(容量法)对不同厂家、不同生产工艺、不同配比、不同乳化剂的乳化炸药水分质量分数的测定见表 2。

表 2 不同乳化炸药水分质量分数的测定

Tab.2 Determination of mass fraction of water in different emulsion explosives

样品	煤矿许用型 乳化炸药	2 <sup>#</sup> 岩石 乳化炸药	高威力岩石 乳化炸药
乳化剂类型	Span80	复合乳化剂	T155
生产工艺	高温敏化	高温敏化	中低温敏化
水分理论质量分数/%	12.5 ± 1.5	10.5 ± 1.0	10.0 ± 1.5
测定平均值/%	12.24	10.93	10.41
标准偏差/%	0.10	0.08	0.11

经过对不同乳化炸药水分质量分数的测定,结果的重现性较好,与理论配比较为接近,认为该方法可适用于不同生产工艺、不同乳化剂、不同配比的乳化炸药样品。特别是对含有氯离子的煤矿许用型乳化炸药,也能正常进行检测。

一般情况下,采用卡尔·费休法(容量法)测定单个样品(含 2 次平行试验)的耗时在 20 min 左右,含样品试液的制备和检测时间。如需进一步缩短检测时间,可采用卡氏炉等辅助设备直接进样检测,单

样检测时间可降低为 3 ~5 min 左右。

3.3 水分回收试验

因不能制造或使用标准样品验证方法的可靠性,故采用标准加入法进行确认,采用二次蒸馏水作为标准进行外加。用称量精度为 0.000 1 g 的分析天平,准确称取 0.100 0、0.200 0、0.400 0、0.800 0、1.600 0 g 二次蒸馏水加入 5.000 0 g 甲醇中,分别测试水的质量分数(表 3)。

表 3 水分回收试验  
Tab.3 Water recycling tests

序号	甲醇 质量/ g	加入水的 质量/ g	理论水分 质量分数/ %	实测水分 质量分数/ %	水分回 收率/ %
1 <sup>#</sup>	5.001 1	0	0.004	0.004	0
2 <sup>#</sup>	5.002 0	0.102 0	2.000	1.960	98.00
3 <sup>#</sup>	5.000 9	0.201 1	3.870	3.810	98.45
4 <sup>#</sup>	5.001 4	0.403 4	7.470	7.390	98.92
5 <sup>#</sup>	5.003 0	0.803 6	13.840	13.700	98.99
6 <sup>#</sup>	5.001 9	1.612 2	24.380	24.200	99.26

从表 3 中数据可以看出,该方法对水分的平均回收率为 98.72 %。说明该方法可行性较高。

4 结论

卡尔·费休法(容量法)测定乳化炸药含水量在结果的重现性、不同类型乳化炸药样品的检测以及水分回收试验等方面具有以下几个特点:

- 1)方法简单,操作简便,测定结果的重现性较好,与理论配比较为接近;
- 2)适用范围广,可用于不同类型乳化炸药样品的含水量测定;
- 3)测试时间短,方法可靠性高,较适合在对测试及时性有要求的生产线或实验室进行推广应用。

参 考 文 献

[1] 吕春绪.工业炸药理论[M].北京:兵器工业出版社,2003;246.

[2] 吴国群,罗伟,胡鑫.含水量对乳化炸药爆轰参数的影响[J].科技创新导报,2014,11(7):255-256.

[3] 黄丽芹.共沸蒸馏法在乳化炸药胶体水份测定中的应用[J].黑龙江科技信息,2011(8):46.

[4] 杨开稳.乳化炸药中水份的气相色谱法测定[J].有色金属(矿山部分),1983(4):39-42.

[5] 汪旭光.乳化炸药[M].2版.北京:冶金工业出版社,2008;779-780.  
WANG X G. Emulsion explosive [M]. 2nd ed. Beijing: Metallurgical Industry Press,2008:779-880.

[6] 张战军,温丽瑗,吴世逵,等.卡尔·费休法测定石油产品水分的影响因素分析[J].当代化工,2015,44(12):2936-2938.  
ZHANG Z J,WEN L Y, WU S K, et al. Analysis of factors to affect determination of water content in petroleum products by Karl Fischer method [J]. Contemporary Chemical Industry,2015,44(12):2936-2938.

[7] 全国化学标准化技术委员会.化工产品中水含量的测定 卡尔·费休法(通用方法):GB/T6283—2008[S/OL].北京:中国标准出版社,2008-06-18. [2017-01-11]. <http://www.csres.com/detail/192005.html>.

[8] 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.石油产品、润滑油和添加剂中水含量测定法 卡尔·费休法:GB/T11133—2015[S/OL].北京:中国标准出版社,2015-12-31 [2017-01-11]. <http://www.csres.com/detail/279081.html>.

[9] 潘永康,王喜忠,刘相东.现代干燥技术[M].2版.北京:化学工业出版社,2007;18-19.

[10] 德鲁·迈尔斯.表面、界面和胶体:原理及应用[M].吴大诚,朱谱新,王罗新,等,译.北京:化学工业出版社,2005;101.  
MYERS D. Surfaces, interface and colloids: principles and applications[M]. WU D C, ZHU P X, WANG L X, et al, translated. Beijing: Chemical Industry Press, 2005;101.