

1988, 62: 27
 75 Taylor H. E., Gibson J. H., Skogerboe R. K., Anal. Chem., 1970, 42: 1596
 76 凌笑梅, 张寒琦, 顾贵德, 金钦汉, 田家乐, 化学学

报, (待发表)
 77 Ng, K.C. et al. Anal. Chem., 1988, 60: 2821
 78 Wirz P. et al. Spectrochim. Acta, 1983, 38B: 1217

国内外水分测量技术及水分计发展概况

陆品楨

(武汉市仪器仪表研究所)

〔摘要〕 本文概述主要的水分测量方法,简介各类实用型水分计的基本原理的优缺点、发展动向及代表厂家的典型产品的性能,特点及其应用等。

通常把测量固体和液体材料中含水量的仪器称作水分计(仪)。

五十年代以来,水分测量技术的理论和实践取得了进展,研制出了少量的间断式和连续式水分计,应用于实验室和工业部门^[1]。

近年来,随着经济的发展,对水分计的需求增多,世界各国研制开发了各种水分计。

我国近年来也已有60多个单位从事这方面的研究开发工作,研制了各类水分计,并朝着智能化方向发展,有的产品已接近和达到国外先进产品水平^[2]。

一、主要的水分测量方式

测量水分的主要方法如表1所示^[3]。

直接法是通过干燥或化学反应后直接测出绝对含水量的一种方法。它精度高,费时。其中,标准干燥法是基准法,测量时不会改变样品质量,只须在常压下将样品加热烘干到100℃左右,求出样品减少量。

间接法是通过测量与水分变化相关的物理量变化,如电阻、介电常数等来测量水分含量的。目前的流程用水分计属此类。

表1 主要的水分测量方法

类		别	在线测量	
直接法	干燥法	标准干燥法 减压法 快速干燥法 红外加热法 微波加热法	不能	
	化学法	蒸馏法 卡尔·费休尔法 溶液混合法 气压法 电解法	能	
间接法	电学法	电阻式	直流和低频型 高频型	可
		电容式(介电式)	普通型 超高频型 微量水分型	
	红外吸吸式	反射式 透射式 反射透射联合式	以	
	微波法	吸收式 空腔谐振式 相位法		
中子法	表面式 插入式 透射式	不能		
压电晶体振荡器式				

二、干燥法水分计

1. 减压法水分计

它是一种减压干燥称重式自动水分计,不受被测物形状影响,无须作特殊的预处理,操作简便,可靠性高,适用于质量管理和分析

部门。日本竹本电机计器生产的VME微量水分仪便是一例^[4]。该产品还融合了真空处理、微小重量测定和数字处理等新技术，精度高达0.01%，速度为5分钟，可测烟、茶、粮、纤维等的含水量。

2. 红外加热干燥法水分计

红外加热干燥法水分计较先进，用途广。

它用红外灯加热样品，用电子天平称量。精度高，使用简便，测量范围宽、不受样品成分限制。但不能在线测量，费时（10~20分钟），目前日本已有将红外灯与电子天平一体化的产品^[5]，国内最近也开发了一些较先进的仪器。表2列出了典型产品的主要性能和特点。

表2 红外加热法水分计的性能和特点

厂 家	产品名称及型号	主要性能与特点
テクト科研所〔日〕	FD-310数字式 红外水分计〔5〕	测量范围，0~100%，精度，±（读出值的0.1%，±1μg），样品重量，3~10g
湘仪天平仪器厂 〔中〕	SCT-3水分测定天平〔6〕	调温范围，80~120℃，±2℃，最大负荷，100g，分度值，1mg。干燥均匀，省时，连续，可列表作出曲线图。
湖南技术物理所 〔中〕	TNS型陶瓷泥料水分快速测定仪〔5〕	精度±0.5%，测量速度，15分钟，用碳化硅远红外辐射板作辐射源，用机械天平，配电子计算器，价廉

三、化学法水分计

1. 蒸馏法水分计^[6]

它是一种较常用的化学法水分计。将样品（固体粉末）与蒸馏液（甲苯、二甲苯等）混合放入蒸馏瓶中加热蒸馏后测出含水量。但分离出来的水易粘管壁，造成误差。

2. 卡尔·费休法水分计^[7, 8]

它是化学法水分计中的代表产品。历史悠久，应用广泛。其原理是利用在有甲醇与吡啶存在情况下，水与碘和亚硫酸的定量反应。仪器通常由KF（Karl·Fischer）试剂滴定装置、稳压电源、微机等组成。代表产品是德国伯朗·罗伯公司的连续式微量水分仪，测量范围在250ppm以下；欧洲已有人将它用于氯乙烯生产之中。日本JIS等已将它定为标准

测水方法之一，用来校正其它分析方法。但可测样品量少，试剂成本高，安装麻烦等。1959年Meyes等人将费休法与库伦滴定法相结合，研制成功了电量法微量水分仪^[9]，它是一种电化学分析方法，其原理是根据每电解一毫克水需要10722毫库仑电量，通过测量电解过程中所耗电量来求出样品含水量的，仪器通常是以双铂电极为指示电极的数字式自动库伦滴定仪，主要由滴定池，电磁搅拌器、微库伦仪组成。由于电量法是以测电量代替测标准溶液体积，因而具有简化操作，减轻污染，快速、准确、灵敏等优点，可测各类样品中几个到百分之几十的水分，用途广泛。但电子线路较复杂，不易维护，测量过程也较麻烦。

表3列出了此类水分计代表产品的性能特点。

表3 卡尔·费休水分计代表产品〔5〕

厂 家	产品型号与名称	主要规格与特点
京都电子〔日〕	MKA-3型水分计	测量范围：10ppm~100%，含水量显示：0~99.99mg，KF试剂量表示：0~40ml，滴定管带自动地换栓，微机控制运算
三菱化成〔日〕	CA-10型便携式水分仪	测定结果，五位数字μgH ₂ O显示，采用充电式电量滴定法，充一次可用10小时，试剂反复使用，适用于车、船中、山里、设备内。
山东淄博无线电 一厂〔中〕	WS-1型微量水份测定仪	测量范围：10μg~30mgH ₂ O 精确度：10μg~mgH ₂ O，≤±3μg 1mg~30mgH ₂ O≤±0.5% 灵敏度：1μgH ₂ O，显示方式：四位十进制，操作简便，性能可靠，达到日本三菱化成CA-02型产品水平

四、电学法水分计

1. 电解法微量水分计^[6, 8]

它采用吸湿电解原理工作, 是水分计中最廉价的一种。电极材料通常用铂(如: 杜邦公司的303和570型、美国制造工程设备公司的W型、我国成都仪器厂的UGI—1型等), 而贝克曼公司则用铑作电极材料, 据称它在测高含水时仍能保持正确, 且寿命比铂长4~6倍。吸湿剂一般采用 P_2O_5 (五氧化二磷)。这种仪器原只适用于测气体中的含水量(0~1000 ppm), 后经改进, 已能用于实验室和工业流程中测固体水分, 且快速正确, 操作维护方便, 寿命约为1年。

2. 电阻式(电导式)水分计^[2, 5]

它是利用电阻值随物质含水量而变化的原理测水。常见的探头结构为尖嘴形, 是测量木材水分的有效仪器, 也可用于谷物、型砂、皮革、纸张、草料、纺织等方面。其结构简单, 价格便宜。缺点是: 因样品的固有电阻各异, 且易受温度影响, 不宜测微量水和高含量水。此外, 因电极接触样品, 其接触状态也会影响精度。若改用高频型, 则可解决这一问题。

近年来, 出现了一种电阻式干湿水分计即将电阻法与干湿球法结合起来, 用干、湿热敏电阻的阻值差来测水分含量。能与微机联接, 精度高, 可测具有导电或电离性能的物质。

目前, 国内外研制此类水分计的厂家很多。如: 欧洲控制公司的CM—4在线木材水分计, 带SCAN III微机, 性能优良, 也可用于测纸张、皮革、粮棉中水分。日本クシト科研所专长于研制水分计。其销售额约占总销售额的80%, 电阻式为主。テイスタレ型米麦水分计已用作标准仪器。我国此类水分计的研究开发也较普遍, 近年来专利不断涌现, 如国家建材局咸阳陶瓷研究设计院的电导水分快速测定仪^[9], 采用了高频导纳分相等新技术, 稳定性、重复性、精度均较理想, 可现场测0~11%的陶瓷坯粉, 最大误差 $\leq \pm 0.5\%$ 。轻工部自

动仪表所制成便携式草捆快速测定仪^[10], 使用方便, 省时(3分钟), 采样点多, 测量范围12~45%, 准确度高。还有人研制成功了XMS木材烘干湿度测控仪和砂型水分测定仪等^[9], 均获专利。此外, 武汉电子仪器二厂的粮食水分快速测定仪和湘西天平仪器总厂、温州电器器材厂的皮革水分计、上海第六电业厂的木材测湿仪等^[9]均已获得较广泛的应用。实践证明, 它是一种大有发展前途的水分计。

3. 电容式(介电常数式)水分计

工作原理是常温下水的介电常数比其它物质大得多。其探头结构、尺寸、形状繁多, 大多用平板、圆筒形, 可按被测对象选用^[14]。是非接触测量, 可靠性高, 简便经济, 易维护, 可与遥测装置或自控系统联用, 用于在线测量, 因而受到各国重视。苏联谷物水计中, 此类仪器约占43%^[2]。美国Digital Liquid Systems公司开发了检测原子能发电站废料水分的电容水分计, Panamefrics生产1000、3000型电容式微量水分计, 西德Stetter公司生产SM系列砂含水率测定仪^[11], 日本ケット所制成存贮99种校正曲线的粉粒体高频水分计(HR 300型)^[11, 12], 荷兰Philips的4730型超高频水分计可在线测化肥水分等。我国近年来已有10多家研制, 有的已获专利。如上海同济大学82年就已鉴定了电容式砂含水率测定仪, 成都仪器厂有UHY—21型原油水分计^[6], 吉林工大^[14]哈工大^[16]、重庆大学^[13]、华中理工大学、杭州商学院^[16]等单位制成了带微机的电容式粮食谷物水分计, 化工部自动化所还制成了DRWS—2A型液相微量水分计等^[6]。

表4为各国代表性电容式水分计的主要性能特点。

五、红外吸收法水分计

它是基于水对近红外具有特征吸收光谱, 被吸收能量与物质含水量有关的原理制成。其光学结构通常有反射式和透射式, 近来又发展一种反射透射联合式^[15]。反射式主要用测固体

表4 电容式水分计的主要性能与特点

厂 家	产品型号与名称	主要性能与特点
莫斯科建筑物理所和压力表联合公司 [俄]	BCKM-12型便携式数字介电水分计	测量范围: 0~40%, 基本误差: 5%。用于间歇测量整体构件和包装材料
Protimeter plc [英]	廉价谷物水分计	数字显示, 电流输出, 快速测定
(株)应科研所 [日]	HR300型粉粒体水分计	高频电容式 (50MHz), 测量范围: 1~30% 存贮99种校正曲线, 可与PC机联接, 打印输出结果。
同济大学 [中]	SM-1型砂含水率测定仪	测量范围: 1~15%, 测量频率: 2MC方波 测量误差: $\pm 0.5\%$ (与烘干机比)
吉林工大 [中]	微机高精度水分仪	测量时间: < 5秒, 测量误差: $\pm 0.8\%$, 可按确定条件更换探头, 测多种物质
化工部自动化所 [中]	DRWS-2A型液相微量水分分析仪	测量范围: 露点-20°C~120°C, (5~100ppm), 响应时间: < 1分钟, 精度: $\pm 3^\circ\text{C}$ (露点), 防爆, 可用于实验室或在线检测碳氢化合物中的水分, 快速, 简便, 灵敏, 稳定。

物料。发射接收系统位于被测物同一侧。安装方便, 光程较长, 灵敏度高, 但精度较低, 一般为 $\pm 0.2\%$; 透射式主要用测纸等薄而透光物质。发射接收系统位于被测物两侧, 较直观, 信号强, 但安装精确度要求高; 反射透射式主要用于卷烟, 洗衣粉等行业在线测水, 它可按被测对象灵活选做反射式或透射式。

红外吸收式水分计能连续、快速准确, 无接触地测量, 有很多独特优点。国外七十年代

已有较多产品广泛用于工业在线检测。但价格较贵, 不易推广应用。

我国已有十余家研制了较高水平的红外水分计。如马鞍山矿山研究院最近研制成三色式红外智能水分仪, 轻工部西安轻工设计所制成YBSIA四光束红外水分计^[6], 广东测试分析所与武汉自动仪表厂联合研制成WSHT-102型红外水分仪等^[21]。表5列出了各国红外水分计的主要性能特点。

表5 红外水分计的主要性能与特点

厂 家	产品型号与名称	性能与特点
(株)千野制作所 [日]	IR-AM300食品在线水分计	检测范围可按校正曲线 (9种) 任意设定, 响应时间: 2秒 (95%显示) 测量距离: 100mm, 直径: $\phi 20$, 可测粉粒体水份, 小型重量轻, 安装容易, 有自诊断功能
苏联工业生产过程自动化所 (转戈里分析仪器实验厂批产)	ВИК-1型红外水分计	测量范围: 0.3~12%, 误差: < 10% 输出信号: 0~5mA
美国红外工程有限公司	SM ₄ 红外水分计	精度: $< \pm 0.1\%$
中科院上海技术物理所	HWS型反射式红外水分计 [5]	测量范围: A型: 25~60%, B型: 2~25%, 分辨率: 0.2%, 精度: $\pm 1\%$, 距离: 200mm, 响应时间: 2秒, 测量面积: $\phi 20\text{mm}$ 可测纸张、布匹、皮革、化工等
黑龙江省科学院自动化所	红外快速智能水分仪	测量范围: 0~12%, 响应时间: (4RC), 33.3ms, 精度: $\pm 0.4\%$, 能调整幅纸和纸的水分平均值、能定点检测和检验, 并自动显示断纸状况

六、微波水分计

微波水分计在五十年代初问世,工作原理是水对微波能量的吸收或微波空腔谐振频率随水分变化而制成。它被应用于造纸、纺织、木

材、石油、粮食等行业的在线测量。日本已有数家企业研制了微波吸收式、谐振式等方式的微波水分计,分别用于各行各业。我国也已有几家研制,主要用来测油中水、浆纱回潮率和织物含水率等。其一般精度为1~2%。表6示出了日本和我国代表产品的主要性能与特点。

表6 微波水分计的主要性能与特点

厂 家	产品型号与名称	主要性能与特点
(株)地崎电机制作所〔日〕	UAM-100数字式微波谐振在线水分计〔27〕	测量范围,0~40% (随样品),精度,±0.1%,响应时间,0.5秒,可测粉粒体和纸张等,可构成自控系统数显-记录。
流体工业(株)〔日〕	微波吸收式水分计〔25〕	精度0.2%,带微机,10秒内数显水分值,密度(25种数据),操作简便,可测液体粉粒体,乳制品等。
上海无线电28厂〔中〕	微波石油含水率测量传感器(基于微波反射理论)〔24〕	整个传感器装在一个改装的截止阀上,能方便地接入输油管道进行在线测量,系统误差,约2%
成都电讯学院附属工厂〔中〕	ZSC-1型微波纸张水分连续测定仪〔5〕	测纸定量范围,17~220g/m ² ,测含水率范围,2~12%,响应时间<1秒,灵敏度,120N/1%,分辨率,0.2%含水率,绝对误差,<0.5%(含水率)
郑州卷烟厂〔中〕	微波烟丝水分连续测定仪〔5〕	测量范围,0~20%,误差,±0.5%,动圈仪表指示,输入6~10mV信号

七、中子法水分计

中子法水分计是由中子源、探测器和相应的计数装置组成。按装置分类,有固定式、手提式和取样式;按测量方式分类,有插入型,表面型,透射型和散射型;按工作原理分,有中子减速扩散法、中子减速透射法、中

子衰减法和中子散射法。常用的中子源为Am-Be, Pu-Be或Re-Be,常用的计数管为BF₃或³He⁺。

中子水分计是一种较先进的在线测水仪器,能在不破坏物料结构和不影响物料正常运转状态下准确测量。因而引起世界各国重视。美国早在四十年代中就已制成,并用于道路、建筑工程,后又用于钢铁、水泥、造纸等工

表7 中子水分计的性能与特点

厂 家	产品型号与名称	主要性能与特点
加利福尼亚坎贝尔太平洋核子公司〔美〕	503型插入式中子水分计〔30〕	重量,17.5gk,主要用于公路、矿山、森林、粮食、食品加工等行业,测农田水分,不扰动土层,不受水分物理状态影响,能在各深度快速、准确、连续测定。
Troxles公司〔美〕	34113型水分密度计〔1〕	带微机,与密度计合为一体,效率高,寿命长,耗电少适宜土壤、路面,土石料,沥青、建筑构体等用。
东京芝浦〔日〕	AFM-36367表面型水分计	测定范围:0~20%,重复性:±0.5% H ₂ O,响应时间:约30秒,中子源:Am-13c,可测高炉焦炭。
日立、新日本制铁、日本原力能	透射式水分密度计	测定范围:0~15wt%,密度测定范围:0~1g/cm ³ ,输出:BCD 3位/0~15wt%,带微机,中子源:252cf,测焦炭水分。
南京大学物理系(转无锡无线电厂生产)	SHD-1型插入式中子水分计〔5〕	中子源,100mci Am-Be,计数管:BF ₃ ,测焦炭、黄砂、混台料等中水分。
江苏省建科院无锡无线电厂	智能化中子水分计	带8039单位微处理机,功能齐、稳定、直观,便于联机使用,测定范围:1~20% wt,精度,±0.5%适宜中等以上厂矿使用。

业流程。日本五十年代开始使用,六十年代引进并开发了这种产品,到1983年已拥有347台仪器^[20],苏联、西德、英国等国也相继制成各种用途的中子水分计并已商品化,乃至系列化。智能化。我国六十年代开始起步,七十年代才得到较快发展,现在已有10家左右在研制,其中,南京大学物理系就已开发了六、七种不同方式和用途的新产品^[5, 31],有的已达到或接近世界先进水平。核工业部大连应用技术所和首都钢铁公司^[32]等单位也研制成功了测量稀土元素高含水物料及高炉焦炭水分的中子水分计,且已获得专利。江苏省建科院与无锡市无线电八厂联合制成了智能化中子水分计^[6],使仪器性能

更为完善,进一步推动了此项技术的发展。表7列出了国内外各种代表性中子水分计的主要性能与特点。

总之,中子水分计自问世以来,已经经历了指针式—数字式—微机化(智能化)的几代改进,已在世界各地的工农业生产中显示出较强的生命力^[6]。

七、实用化水分计的优缺点比较^[18]

表8给出了七种实用化水分计的优缺点。

表8 七种实用化水分计的优缺点

测量方法	测量原理	优点	缺点	备注
红外—干燥法	加热称重	· 精度高 · 简便 · 测量范围宽	· 费时 · 不能在线测量	
卡尔·费林法	利用化学变化	应用范围广可测微量水,适于易分解物质	· 可测样品量少 · 试剂成本高 · 安装麻烦	
电阻式(交直流)水分计	利用电阻变化	· 仪器简单 · 携带方便 · 价格便宜	· 不能测高含水量和电解质	适用于材料条件稳定的场合
电容式/电常数式水分计	利用水的介电常数大的原理	· 温度影响小 · 能连续测定 · 在高水城线性好	· 受形状、密度、厚度影响 · 接触式需洗电极 · 仪器复杂,安装不便	必须按被测物选用电极
微波水分计	利用水对微波的吸收或谐振频率的变化	· 灵敏度高,可测纸 · 非接触,可连续测定	· 受形状、密度、厚度影响 · 仪器复杂体积大 · 价高	最适用于板状物测水
红外水分计	利用水对近红外工作光谱的吸收	· 较小型轻量 · 非接触,可连续测定 · 可测导电性物质	· 受形状、密度、厚度影响 · 难测内部含水 · 价昂贵	最适用于测不透明体
中子水分计	利用水对快中子的减速原理	· 不用取样 · 不破坏物质自然结构 · 物料体积可以很大	· 氢的散射特性不稳	理论尚未完善

结束语: 以上简介的各种水分计(仪)及其它不同类型的水分计均已在国民经济中不同程度地发挥着作用,但由于其测量对象复杂,遇到的困难较多,因此各种水分计的市场仍较小,批量小,开发费用高,不易推广应用。为了适应市场需求,除了要考虑研制较为通用型产品外,还需进一步解决测量微量水、高含量水、液体中水和大颗粒物质中的水等问题。使测水技术进一步提高。

参 考 文 献

- [苏] E. C. 克里切夫斯基,《水分检测的原理与装置》,中国计量出版社,1986
- 《第三轮国外机械工业基本情况》分仪器分册,机械工业出版社,1986
- 中沢壮太郎,计测技术,1987 15(11):44~49,
- 竹本电机计器,计装,1987,30(12),89
- 湿度与水分学术交流会资料,1983,成都,

- 1986, 1988, 武汉
- 6 燕成华, 计量技术, 1987, 7, 13~15
- 7 李大壮, 仪器仪表与分析监测, 1987, 2 : 47~49
- 8 钱伯章, 化工自动化及仪表, 1981, 9 : 35~38
- 9 分析仪器文摘, 1988, 4 : 52; 1989, 2 : 53
- 10 王玲宝, 浙江造纸, 1988, 2 : 39~42
- 11 陆品桢译, 国外分析仪器技术与应用, 1988, 3, 89~92
- 12 山田幸良等, モ. # 技术, 1985, 5 (12), 62~65
- 13 夏唯华等, 计量技术, 1987, 5 : 18~21
- 14 常健生等, 计量学报, 1988, 9 (1) : 39~44
- 15 高扬等, 电测与仪表, 1989, 8 : 16~18
- 16 吴家群等, 分析仪器, 1988, 2 : 24~27
- 17 前田忍, 计测技术, 1986, 14(12) : 35~38
- 18 中沢壮太郎, オートソーシヨツ, 32 (12) : 142~149
- 19 瀬戸山伸日古, 计测技术, 1987, 15 (11) : 50~53
- 20 王元龙等 自动化技术与应用, 1986 5 (4) : 41~44
- 21 宋子方, 仪器仪表工业信息, 1987, 2
- 22 金承谦, 计量技术, 1987, 8 : 9~12
- 23 陆品桢译, 仪器仪表工业信息, 1988, 6
- 24 陆文华, 计量技术, 1988, 9 : 6~8
- 25 流体工业 (株), 计测技术, 1987, 7 (5) : 112
- 26 佐佐木宏, 计装, 1985, 28 (2) : 47~52
- 27 (株)地崎电机制作所, 计装, 1987, 30 (3) : 83
- 28 罗秉铎, 仪器与未来, 1985, 8 : 8
- 29 邱富泉, 仪表工业, 1983, 1, 34~36
- 30 赵明智, 分析仪器, 1988, 1 : 59~60
- 31 刘圣康等, 核仪器与方法, 1981, 4
- 32 分析仪器文摘, 1988, 3 : 54

高效液相色谱-付里叶变换 红外光谱联用接口

谢 光 华

(中国科学院化学研究所)

【摘要】近年来, 高效液相色谱-付里叶变换红外光谱联用技术受到分析工作者越来越多的注意, 一些实验室正在致力于HPLC/FTIR接口的研究工作, 有些接口已成功地应用于HPLC分离物质的红外检测和鉴定。HPLC/FTIR接口有两类, 一类不去除溶剂, 如直接流动池法, 或者把水转化为挥发性溶剂; 另一类则把溶剂去除后用漫反射法测定。目前主要工作集中在后一类能去除强吸收溶剂的接口, 其中微柱HPLC/FTIR接口具有明显的优点。

付里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 以其高分辨、高灵敏度和快速扫描等特点把红外光谱的定性特长提高到了一个新水平。特别是付里叶变换红外光谱技术同具有高分离能力的色谱技术结合起来, 可以获得复杂混合物中各组分的红外谱图, 弥补了色谱定性分析的不足。气相色谱 (GC) 已与各种类型的FTIR实现了在

线联接^[1-3], 成功地测定了各种色谱峰的红外光谱。但是, 需要测定结构的化合物往往是分子量较大的复杂物质, 沸点也较高, 许多物质不适合用GC分离; 或者虽然GC可以分离, 但要求FTIR的光管温度较高, 降低了灵敏度, 所以GC-FTIR的应用有一定的局限性。基于上述原因, 近年来, 人们把注意力逐渐集中到