

# 塗料中水分含量測定方法—卡耳-費雪法

中華民國 103 年 12 月 26 日環署檢字第 1030109859 號公告  
自中華民國 104 年 4 月 15 日生效  
NIEA A745.10C

## 一、方法概要

卡耳-費雪 (Karl Fischer) 試劑為碘，胺，二氧化硫，和醇類的混合物。將樣品溶解在合適溶劑中，以標準化的卡耳-費雪試劑直接滴定到電位終點，以計算樣品中含水量。由於傳統的卡耳-費雪滴定試劑在吡啶 (pyridine) 中與水的反應緩慢，可使用化學催化劑，1-乙基哌啶 (1-ethylpiperidine) 以加速反應 (註 1)。

## 二、適用範圍

本方法適用於測定所有的塗料、油漆和油漆物料，包括：樹脂、單體 (monomer)、溶劑。而醛類、活性金屬 (active metals)、金屬氧化物 (metal oxides)、金屬氫氧化物 (metal hydroxides) 不適用本方法。適用範圍 30~70%，但超過此範圍含水量仍然可以本方法分析。

## 三、干擾

酮和醛的干擾：針對非吡啶 (nonpyridine) 基質的試劑可使用許多不同溶劑來增加溶解度及減少酮和醛的干擾。

## 四、設備與材料

- (一) 卡耳-費雪水分測定儀：手動或自動，如 ASTM E203 所述。測定儀應配備一個 A 級，或同等級 25 mL 滴定管。
- (二) 注射器：100  $\mu$ L 的容量，配備針頭。
- (三) 注射器：1 mL 和 10 mL 的容量，不用針頭，但需要配備蓋子。

## 五、試劑

- (一) 試劑水：比電阻  $\geq 1 \text{ M}\Omega\text{-cm}$  之純水。(符合 ASTM

D1193 Type II 規範之試劑水。

- (二) 典型卡耳-費雪試劑：Fischer Scientific Co. 生產之 So-K-3 卡耳-費雪試劑，或其他同等級適合之試劑。
- (三) 非吡啶基質 (nonpyridine-based) 卡耳-費雪試劑 (KFR)。
- (四) 吡啶 (pyridine)。
- (五) 1-乙基哌啶 (1-Ethylpiperidine)：Aldrich Chemical Co. 生產 (註 2)。
- (六) 鹽酸 (HCl)。
- (七) 卡耳-費雪試劑保存期限不宜超過 9 個月。

## 六、採樣與保存

油漆樣品容易分層，造成高估樣品的含水量，採樣前先充分搖晃並混合樣品母體後再進行採樣。

## 七、步驟

### (一) 卡耳-費雪試劑標定

1. 取新鮮溶劑加入滴定槽中至覆蓋電極端，使用的溶劑為吡啶，每 20 mL 的吡啶再加入 1 mL 的 1-乙基哌啶催化劑。催化劑在體積濃度約 5% 時有最好的效用。
2. 用試劑水填充 100  $\mu$ L 注射器至半滿，蓋上蓋子，並秤重記錄至 0.1 mg。
3. 參考製造商建議，先預滴定溶劑至滴定終點，透過添加足夠的卡耳-費雪試劑 I (KFR)，至滴定終點，並至少保持 30 秒。
4. 使用催化劑增加了水和卡耳-費雪試劑之間的反應速率。為了得到可靠的結果，需增加電極的靈敏度和儘量降低滴定速度。大多數儀器具有這些控制功能，可參閱儀器使用手冊。
5. 取下蓋子，將注射器內試劑水全部注入滴定槽中，立即將注射器取樣口蓋上。以 KFR 滴定至滴定終點，如七(一) 3.節描述。

6. 重複標定程序直到重覆性的 F 值在 1% 以內，計算至少兩個符合測定方式的平均值。

7. KFR 之力價 F (titre) 以下列算式計算

$$F=J/P$$

其中

J = 加進去的水，g。

P = 到達滴定終點 KFR 使用量，mL。

8. F 值應該記錄到四個有效數字，並至少是兩個測定的平均值。典型的值是在 0.004000 至 0.006000 g/mL 的範圍內。

9. 建議不要採用以新鮮吡啶 (pyridine) 為溶劑所分析的第一個結果。

#### (二) 分析含水量超過 0.5% 的樣品

1. 確認滴定槽中已含有的溶劑和催化劑已經做過預滴定程序，如七 (一) 1、七 (一) 3 節所述。分析每個樣品前都應更換滴定槽中試劑以獲得良好分析結果。

2. 以 1 mL 或 10 mL 注射器，吸取適量樣品 (參考表一建議)，每次取樣均須先攪拌，以免樣品下沉造成含水量過高之結果。取樣後將注射器移開樣品母體，將柱塞往後拉一些，把注射器外多餘的樣品擦乾淨，蓋上蓋子，秤重並記錄至 0.1 mg。

3. 取下注射器取樣口蓋子，將注射器內的樣品注入滴定槽中，然後將柱塞往外拉，再重新將注射器蓋子蓋上。

4. 開始滴定前先迅速的攪拌 1 至 2 分鐘，有些儀器可以自動執行此步驟。如果樣品仍不溶解或沒有分散，繼續攪拌直到溶解，或使用不同的溶劑替代七 (二) 1 節中的溶劑 (註 3)。

5. 於快速攪拌下，以 KFR 緩慢滴定樣品到七 (一) 3 節描述的滴定終點。

6. 將注射樣品後的注射器秤重，記錄至 0.1 mg，配合七 (二) 2. 計算兩者差異即為樣品重。

#### (三) 分析含水量低於 0.5% 的樣品

1. 對於含水量介於 0.1~0.5% 的樣品，取一克樣品，參考七

(二) 節的分析方法，但使用 1 mL 微量滴定管取代原本裝置中 25 mL 滴定管。

2. 對於含水量小於 0.1% 樣品，除使用 1 mL 微量滴定管取代原本裝置中 25 mL 滴定管，儘可能增加取樣重量，最多到 10 g，應可測得 1 ppm (0.0001%) 等級水分含量(註 4)。

#### (四) 設備保養建議

1. 清潔：滴定槽清洗後用新鮮吡啶潤洗，不要使用甲醇或其它溶劑。
2. 乾燥：經常檢查以確保所有的乾燥管都在良好狀態並緊密相連。當填充乾燥劑管柱的一半已經受潮變色，則更換乾燥劑。
3. 電極的性能：如果電極的反應變緩慢或不符合標準時，依序採取以下步驟修正。每一步驟執行後隨即進行滴定以測試電極，若恢復正常則不用進行下一個步驟。

(1) 用拭鏡紙擦拭電極尖端。

(2) 將電極浸泡在濃鹽酸中至少 1 分鐘，取出電極後先以試劑水潤洗，然後再用甲醇潤洗。

(3) 參考儀器操作手冊重設電位計。

(4) 更換電池。

(5) 更換電極。

## 八、結果處理

利用下式計算塗料中的水分含量 L (%)

$$L, \% = (P \times F \times 100) / S$$

其中

P = 到達滴定終點 KFR 使用量，mL。

F = KFR 力價，g/mL。

S = 樣品重，g。

## 九、品質管制

- (一) 重複性 (Repeatability): 若同一操作者在不同工作天分別對同一樣品進行重複分析, 測得之平均值其相對差異百分比須小於 3.5%。
- (二) 再現性 (Reproducibility): 不同操作者在不同實驗室對同一樣品進行二重複分析, 測得之平均值其相對差異百分比須小於 5.5%。
- (三) 偏差: 由於沒有公認的塗料水分含量標準品, 無法確定偏差。

## 十、精密度與準確度

本測試方法精密度是依據跨實驗室比較, 一個操作者在 7 間實驗室分別利用兩個不同工作天, 對水分含量介於 25%~75%之 7 個水性塗料進行二重複分析。實驗結果根據 ASTM E180 進行統計分析, 其中單一實驗室內於自由度為 23 時, 變異係數是 0.9%; 不同實驗室間於自由度為 18 時, 其變異係數是 1.9%。

## 十一、參考資料

- (一) ASTM. Standard test method for water in paints and paint materials by Karl Fischer Method. D4017-02, 2008.
- (二) ASTM. Specification for reagent water. D1193-06, 2011.
- (三) ASTM, Practice for determining volatile organic compound (VOC) content of paints and related coatings. D3960-05, 2013.
- (四) ASTM. Practice for determining the precision of ASTM methods for analysis and testing of industrial and specialty chemicals. E180-03, 2014.
- (五) ASTM. Test method for water using volumetric Karl Fischer Titration, E203-08, 2014.
- (六) U.S. EPA. Determination of volatile matter content, density, volume solids, and weight solids of surface coatings. Method 24,

1991.

- 註 1：油漆材料通常不溶於常見之卡耳-費雪法使用的溶劑如：甲醇。吡啶普遍用來作為溶解油漆材料的卡耳-費雪試劑中的溶劑，但是在室溫下，因反應太慢，可添加 5%的 1-乙基哌啶作為緩衝劑/催化劑來加速反應。
- 註 2：只使用 Aldrich 公司生產的 1-乙基哌啶 (1-ethylpiperidine)，因為曾發現使用其他廠牌催化劑會導致分析結果產生差異。
- 註 3：對於難溶解的樣品，可選用合適的溶劑來萃取水分，如無水甲醇。相關程序請參考附錄 1。
- 註 4：含水量低於 0.1%的樣品，可能需要額外的處理技術，以防止大氣中的水分影響分析結果。

表1 取樣建議

預期含水量 %	取樣重量 g	滴定體積 (5 mg/mL titre) , mL
0.5-1.0	5	5-10
1-3	2-5	10-20
3-10	1-2	10-20
10-30	0.4-1.0	20-25
30-70	0.1-0.4	15-25
>70	0.1	20

# 附錄 1 以甲醇萃取配合卡耳-費雪 (Karl Fischer Method) 法 分析乳膠漆含水量

## 一、方法概要

本法以非吡啶的卡耳-費雪試劑取代一般卡耳-費雪試劑。透過無水甲醇從樣品中萃取出水分的方法，以萃取水分後之甲醇進行卡耳-費雪法水份測定，為一種間接方式測定塗料中含水量。

## 二、適用範圍

本法不一定適用於所有塗料，其提供作為「塗料中含水量測定-卡耳-費雪法」(ASTM D4017) 的替代方法。本方法適用於以乳膠技術製成之塗料，該類塗料有可能在直接滴定過程無法完全溶解於溶劑中。例如使用吡啶為溶劑時，以卡耳-費雪 (Karl Fischer) 分析水分含量若結果變異太大，建議使用本法。本方法特別適用於含 VOC 水性塗料之水分測定。本方法取樣量是預估含水量 50-90%，若預估含水量較低，則增加取樣量。

## 三、干擾

有些溶劑類塗料可能會與甲醇接觸時可能會結成球狀。

## 四、設備與材料

- (一) 卡耳-費雪水分測定儀 (註 1)。
- (二) 拋棄式注射器：1 mL 的容量，配備蓋子和針頭。
- (三) 拋棄式注射器：1 mL 的容量，配備蓋子，沒有針頭。
- (四) 分析天秤：可精秤至 0.1 mg。
- (五) 超音波震盪槽 (註 2)。
- (六) 定量瓶：100 mL，A 級。
- (七) 定量吸管：10 mL，A 級。

## 五、試劑

- (一) 非吡啶卡耳-費雪試劑 (Non-Pyridine Composite Karl Fischer



Reagent, KFR) 5 mg/mL 的力價 (註 3)。

(二) 甲醇：試劑級或商用無水甲醇。

(三) 4A 分子篩 (4A Molecular Sieve)：粒徑 8-12 mesh beads (註 4)。(如果要自行乾燥材料才需要)

## 六、採樣與保存

油漆樣品容易分層，造成高估含水量，採樣前先充分搖晃並混合樣品母體後再進行採樣。

## 七、步驟

### (一) 樣品製備

1. 甲醇脫水：取約 200 g 4A 分子篩，加入裝有新鮮 4 L 甲醇試劑中，靜置隔夜。
2. 取兩個 100 mL 定量瓶，各加入約 80 mL 脫水甲醇，然後蓋住瓶口。
3. 以 1 mL 拋棄式注射器 (無針頭)，吸取適量經均質後的樣品，取樣後將注射器移開樣品母體，將柱塞往後拉一些，把注射器外多餘的樣品擦乾淨，蓋上蓋子 (註 5)。
4. 將裝有樣品的注射器放在天秤上，然後歸零。
5. 取下注射器取樣口蓋子，將注射器內的樣品注入到上述定量瓶中，注意不要讓任何樣品灑在定量瓶頸部或頂端，然後重新將注射器蓋子蓋上，並將定量瓶口蓋上。
6. 將空的、有蓋的注射器重新秤重，記錄至 0.1 mg，忽略負號。
7. 重複七 (三) 到七 (六) 步驟，共製備兩個重複樣品。
8. 以脫水甲醇分別將裝有樣品的定量瓶定容至標線。
9. 用膠帶將上述定量瓶與蓋子緊緊固定住，確保瓶口是緊閉的，然後將定量瓶置入超音波震盪槽中震盪 15 分鐘。
10. 震盪後如果燒瓶是溫的，則靜置冷卻至室溫，或直到液面回到標線。透過反轉定量瓶三次到四次，確保燒瓶中

的溶液是均質的。

定量瓶中的甲醇溶液不可靜置過久，即使定量瓶已加蓋密封，因為甲醇會吸收大氣中水分，特別是在較潮濕的天氣。除了加入或移除材料時，所有的定量瓶和設備必須保持密閉狀態。

## (二) 力價測定程序

### 1. 設定滴定儀操作參數如下

終點延時 (END POINT DELAY) : 20 sec。

萃取時間 (EXTRACTION TIME) : 0 min。

報告模式 (REPORT MODE) : 質量分率，平均值。

2. 取脫水後甲醇加入滴定槽中至覆蓋電極端。
3. 以非吡啶卡耳-費雪試劑 (non-pyridine KF reagent) 進行滴定除水，在某些儀器可於調理模式 (condition mode) 自動執行。
4. 以 1 mL 注射器 (附針頭)，吸取適量試劑水，取樣後將注射器移開樣品母體，將柱塞往後拉一些，把注射器外多餘的試劑水擦乾淨，蓋上蓋子。
5. 將裝有試劑水的注射器放在天秤上，然後歸零。
6. 打開注射器蓋子，將注射針尖端靠近滴定槽溶劑表面，加入 2 到 3 滴試劑水到滴定槽中，然後將注射器移開滴定槽，將柱塞往後拉一些，蓋上蓋子。
7. 將注射試劑水後的注射器重新秤重，記錄至 0.1 mg，忽略負號。
8. 於快速攪拌下，緩慢滴定樣品到滴定終點保持 20 秒，滴定速率約 3 mL/min。
9. 計算力價：大部分的儀器在輸入樣品重後會自動換算力價。手動計算方式如下：

$$\text{Titre (F)} = \frac{\text{grams of water added} \times 1000}{\text{mL KFR used}}$$

記錄到小數點後第三位，例如 5.238 mg/mL。

10. 重複七（二）.3 節到七（二）.8 節至少兩次以上，確認 KFR 力價至少是三個數值的平均值。（許多儀器會自動計算）。若所有值沒有落在 0.05，檢查儀器狀況。詳見七（五）節。
11. 至少每天測定力價值。

### （三）空白分析

1. 確認滴定槽中甲醇已經過七（二）.2 和七（二）.3 程序調理。
2. 設定儀器位於待機（Standby）狀態。
3. 以定量管取 10.00 mL 經脫水甲醇至滴定槽中。
4. 以儀器設定最慢的速度滴定，在一些儀器中最好的做法是按調理（Condition）按鈕。記錄滴定終點的數值，通常會落在 0.3 至 0.5 mL 範圍內。
5. 重複七（三）.3 節到七（三）.4 節兩次，將三次數值平均。
6. 計算 10.00 mL 之無水甲醇平均含水量，計算方式如下：  
$$\text{milligrams water in blank} = \text{average titration (mL)} \times F$$

將數值輸入具有自動空白校正功能的儀器中，若儀器沒有自動空白校正功能，則以七（三）.5 節數值來校正分析樣品含水量，計算方式如八（一）。
7. 空白值變化很快，建議分析樣品前要先執行空白分析，若有數個樣品，則至少每天執行一次空白分析。

### （四）樣品分析

1. 確認滴定槽中甲醇已經過七（二）.2 和七（二）.3 程序調理。
2. 反轉定量瓶一到兩次以充分混合樣品。
3. 以定量管取 10.00 mL 樣品至滴定槽中，設定 3 mL/min 速率進行滴定。

4. 進行二重複分析。

#### (五) 設備保養建議

1. 清潔：滴定槽清洗後用新鮮甲醇潤洗，可使用吡啶或 n-甲基吡咯烷酮 (n-methyl pyrrolidone) 來清洗不容易洗乾淨的殘留物。
2. 乾燥：經常檢查以確保所有的乾燥管都在良好狀態並緊密相連。當發現乾燥劑受潮變色，立刻更換乾燥劑。
3. 電極的性能：如果電極的反應變緩慢或不符合標準時，依序採取以下步驟修正。每一步驟執行後隨即進行滴定以測試電極，若恢復正常則不用進行下一個步驟。

(1) 用拭鏡紙擦拭電極尖端。

(2) 將電極浸泡在濃硝酸中 1 分鐘，取出電極後先以試劑水潤洗，然後再用甲醇潤洗。如果電極上有任何殘留物，用質地細緻磨光布 (crocus cloth) 將之擦拭移除。

(3) 更換電極。

(4) 參考儀器技術手冊排除問題。

### 八、結果處理

(一) 大多數儀器會自動計算樣品含水量，手動計算則依下列方式計算：

$$\% \text{ water} = \frac{(\text{mL KFR used} - \text{mL for blank}) \times F \times 100}{\text{grams sample}}$$

其中

F = KFR 力價，mg/mL。

記錄到小數點後第二位，例如 70.35 %

(二) 計算兩次結果平均值出具報告。

### 九、品質管制

若二重複分析之相對差異低於 2.3%，則以平均值做為塗料含水量分析報告。若相對差異大於 2.3%，則再次進行二重複分析。

例如同一樣品，兩次分析結果分別是 50.05%和 51.25%則分析結果被認為是可疑的。

## 十、精密度與準確度

本測試方法精密度是依據跨實驗室比較，一個操作者在 5 間實驗室分別利用兩個不同工作天，對水分含量介於 35%~70%之 6 個水性塗料進行四重複分析。實驗結果根據 ASTM E180 進行統計分析，其中單一實驗室內於自由度為 58 時變異係數是 0.81%，不同實驗室間於自由度為 23 時其變異係數是 2.55%。以本方法分析時，使用下列標準來驗證分析結果是否位於 95%信賴區間內。

- (一) 重複性 (Repeatability): 若同一操作者在不同工作天分別對同一樣品進行重複分析，分別測得之平均值其相差須小於 2.28%。
- (二) 再現性 (Reproducibility): 不同操作者在不同實驗室對同一樣品進行分析，分別測得之平均值其相差須小於 7.46%。
- (三) 偏差: 由於沒有公認的塗料水分含量標準品，偏差不能確定。

## 十一、參考資料

- (一) ASTM, Standard Test Method for Water in Paints and Paint Materials by Karl Fischer Method, D4017-02, 2008. Appendixes X1. Test Method for Karl Fisher Water Determination for Latex Paints Using Extraction with Methanol.
- (二) ASTM, Practice for Determining Volatile Organic Compound (VOC) Content of Paints and Related Coatings, D3960.
- (三) ASTM, Practice for Determining the Precision of ASTM Methods for Analysis and Testing of Industrial and specialty Chemicals, E180.
- (四) Determination of Volatile Matter Content, Density, Volume Solids, and Weight Solids of Surface Coatings, EPA Federal Reference

## Method 24.

- 註 1：本測試方法可使用的卡耳-費雪水分測定儀為 Metrohm 870 KF TITRINO 或同級品。
- 註 2：參考設備商：型號 VWR Catalogue No. 21812-119( VWR Scientific, Box 232, Boston, MA 02101 )，或同級品。
- 註 3：建立本方法所使用之非吡啶卡耳-費雪試劑為 Hydranal<sup>®</sup>, Composit 5 ( Catalogue No. 34801 )，Hydranal<sup>®</sup>為 Sigma-Aldrich Biotechnology LP and Sigma-Aldrich Co. ( Crescent hemical Co., 1324 Motor Parkway, Haupauge, NY 11788 ) 所註冊之卡耳-費雪試劑商標。其他公司同樣有生產類似試劑是用於本測試方法，但使用者使用前需自行確認。另外當樣品含有酮類時，以 Hydranal<sup>®</sup>旗下試劑 Composite 5K 結合 Working Medium K ( 詳見 Catalogue Nos. 34816 and 34817 )，或其他廠商提供之類似試劑，可獲得良好分析結果。
- 註 4：參考供應商：VWR Catalogue No. EM-MX 1583L-1，或符合本實驗需求功能的分子篩。
- 註 5：樣品的大小被假設塗料含有 50%至 90%的水含量。如果被測試的產品具有較低的水含量，應採取較多的樣品。

## 附錄 2 以均質器配合卡耳-費雪 (Karl Fischer Method) 法分析塗料含水量

### 一、方法概要

由於一些乳膠聚合材質塗料是不溶於吡啶中或 NIEA A743 附錄 1 方法所指定的其它溶劑中，不容易釋出水分。本方法以一個專門的附件來均質分散化，迅速分散不溶性物質，將樣品於無水甲醇中均勻分散到非常小的顆粒後，直接測定甲醇中含水量。其原理與“甲醇萃取”程序（附錄 1）是相同的，但優點是減少一些步驟，節省時間並減少的誤差來源。

### 二、適用範圍

本方法適用於某些水性塗料與甲醇等溶劑接觸會結塊無法分散時；或是使用吡啶為溶劑時，以卡耳-費雪 (Karl Fischer) 分析水分含量結果變異太大，建議使本法。本法不一定適用於所有塗料，其提供作為「塗料中含水量測定-卡耳-費雪法」(ASTM D4017) 和附錄 E-1 的替代方法。

### 三、干擾

略。

### 四、設備與材料

- (一) 卡耳-費雪水分測定儀。
- (二) 均質器 (Homogenizer)。
- (三) 拋棄式注射器：1 mL 的容量，配備蓋子和針頭。
- (四) 拋棄式注射器：1 mL 的容量，配備蓋子，沒有針頭。
- (五) 分析天秤：可精秤至 0.1 mg。

### 五、試劑

- (一) 非吡啶卡耳-費雪試劑 (Non-Pyridine Composite Karl Fischer Reagent, KFR) 5 mg/mL 的力價。

(二) 甲醇：試劑級或商用無水甲醇。

## 六、採樣與保存

油漆樣品容易分層，造成高估含水量，採樣前先充分搖晃並混合樣品母體後再進行採樣。

## 七、步驟

### (一) 力價測定程序

#### 1. 設定滴定儀操作參數如下

均質器設定：30 sec，使用最低轉速。

萃取時間 (EXTRACTION TIME)：60 sec。

滴定終點延遲時間：20 sec。

報告模式 (REPORT MODE)：質量分率，平均值。

2. 取脫水後甲醇加入滴定槽中至覆蓋均質器葉片和電極端，打開攪拌裝置。
3. 以非吡啶卡耳-費雪試劑 (non-pyridine KF reagent) 進行滴定除水，在某些儀器可於調理模式 (condition mode) 自動執行。
4. 開啟“模擬” (DUMMY) 滴定功能。運行均質器 30 秒，等待 30 秒，然後開始滴定但不加樣品。屏除分析結果。
5. 以 1 mL 注射器 (附針頭)，吸取適量試劑水 (柱塞往後拉 5 mm (1/4 inch))，取樣後將注射器移開樣品母體，把注射器外多餘的試劑水擦乾淨，蓋上蓋子。
6. 將裝有試劑水的注射器放在天秤上，然後歸零。
7. 打開注射器蓋子，將注射針尖端靠近滴定槽溶劑表面，加入 2 到 3 滴 (0.0250~0.0500 g) 試劑水到滴定槽中，然後將注射針移開滴定槽，將柱塞往後拉一些 5 mm (1/4 inch)，蓋上蓋子。
8. 將注射試劑水後的注射器重新秤重，記錄至 0.1 mg，忽略負號。



9. 運行均質器 30 秒，然後等待 30 秒（已經設定好的裝置會自動運行）。於快速攪拌下，緩慢滴定樣品到滴定終點保持 20 秒，滴定速率約 3 mL/min。
10. 計算力價：大部分的儀器在輸入樣品重後會自動換算力價。手動計算方式如下：

$$\text{Titre}(F) = \frac{\text{grams of water added} \times 1000}{\text{mL KFR used}}$$

記錄到小數點後第三位，例如 5.238 mg/mL。

11. 重複七（一）.5 節到七（一）.9 節至少兩次以上，確認 KFR 力價至少是三個數值的平均值。（許多儀器會自動計算）。若所有值沒有落在 0.1 以內，檢查儀器狀況。詳見附錄 E-1 七（五）節。

## （二）樣品分析

1. 設定滴定儀操作參數如下  
均質器設定：30 sec，使用最低轉速。  
萃取時間（EXTRACTION TIME）：60 sec。  
滴定終點延遲時間：20 sec。  
報告模式（REPORT MODE）：質量分率，平均值。
2. 取脫水後甲醇加入滴定槽中至覆蓋均質器葉片和電極端，打開攪拌裝置。
3. 開啟“模擬”（DUMMY）滴定功能。運行均質器 30 秒，等待 30 秒，然後開始滴定但不加樣品。屏除分析結果。
4. 以 1 mL 注射器（沒有針頭），吸取適量充分混和樣品（柱塞往後拉 5 mm（1/4 inch）），取樣後將注射器移開樣品母體，把注射器外多餘的樣品擦乾淨，蓋上蓋子（註）。
5. 將裝有樣品的注射器放在天秤上，然後歸零。
7. 打開注射器蓋子，加入 2 到 3 滴樣品到滴定槽中（當樣品具有約 50% 的水時，相當於 0.0300~0.0500 g 的水）。然後將注射器移開滴定槽，將柱塞往後拉一些 5 mm（1/4 inch），並立即為注射器蓋上蓋子和關閉滴定槽。

8. 將注射試劑水後的注射器重新秤重，記錄至 0.1 mg，忽略負號。若儀器具有樣品重量記錄功能，將樣品重輸入儀器中。
9. 運行均質器 30 秒，然後等待 30 秒（已經設定好的裝置會自動運行）。於快速攪拌下，緩慢滴定樣品到滴定終點保持 20 秒，滴定速率約 3 mL/min。
10. 重複步驟七（二）.4 節到七（二）.9，進行二重複樣品分析。

### （三）設備保養建議

1. 清潔：滴定槽清洗後用新鮮甲醇潤洗，可使用吡啶或 n-甲基吡咯烷酮（n-methyl pyrrolidone）來清洗不容易洗乾淨的殘留物。
2. 乾燥：經常檢查以確保所有的乾燥管都在良好狀態並緊密相連。當發現乾燥劑受潮變色，立刻更換乾燥劑。
3. 每天確認力價。
4. 電極的性能：如果電極的反應變緩慢或不符合標準時，依序採取以下步驟修正。每一步驟執行後隨即進行滴定以測試電極，若恢復正常則不用進行下一個步驟。

（1）用拭鏡紙擦拭電極尖端。

（2）將電極浸泡在濃硝酸中 1 分鐘，取出電極後先以試劑水潤洗，然後再用甲醇潤洗。如果電極上有任何殘留物，用質地細緻磨光布（crocus cloth）將之擦拭移除。

（3）更換電極。

（4）參考儀器技術手冊排除問題。

## 八、結果處理

- （一）大多數儀器會自動計算樣品含水量，手動計算則依下列方式計算：

$$\% \text{ water} = \frac{\text{mL KFR} \times F \times 100}{\text{mg of specimen}}$$

## (二) 計算兩次結果平均值出具報告

### 九、品質管制

若二重複分析之相對差異低於 2.2 %，則以平均值做為塗料含水量分析報告。若相對差異大於 2.2 %，則再次進行二重複分析。例如同一樣品，兩次分析結果分別是 50.05 %和 51.20 %則分析結果被認為是可疑的。

### 十、精密度與準確度

本測試方法精密度是依據跨實驗室比較，一個操作者在 9 間實驗室分別利用兩個不同工作天，對水分含量介於 35 % ~ 70 % 之 6 個水性塗料進行四重複分析。實驗結果根據 ASTM E180 進行統計分析，其中單一實驗室內於自由度為 98 時變異係數是 0.79 %，不同實驗室間於自由度為 43 時其變異係數是 1.47 %。以本方法分析時，使用下列標準來驗證分析結果是否位於 95 %信賴區間內。

- (一) 重複性 (Repeatability)：若同一操作者在不同工作天分別對同一樣品進行重複分析，分別測得之平均值其相差須小於 2.20 %。
- (二) 再現性 (Reproducibility)：不同操作者在不同實驗室對同一樣品進行分析，分別測得之平均值其相差須小於 4.20 %。
- (三) 偏差：由於沒有公認的塗料水分含量標準品，偏差不能確定。

### 十一、參考資料

- (一) Standard Test Method for Water in Paints and Paint Materials by Karl Fischer Method, ASTM D4017-02, 2008. Appendixes X2-Test Method for Karl Fisher Determination of Water Content in Paint Using a Homogenizer Accessory.
- (二) ASTM, Practice for Determining Volatile Organic Compound (VOC) Content of Paints and Related Coatings, D3960.

(三) Practice for Determining the Precision of ASTM Methods for Analysis and Testing of Industrial and specialty Chemicals, ASTM E180.

(四) Determination of Volatile Matter Content, Density, Volume Solids, and Weight Solids of Surface Coatings, EPA Federal Reference Method 24.

註：樣品的大小被假設塗料含有 50%至 90%的水含量。如果被測試的產品具有較低的水含量，應採取較多的樣品。