

轻质石油产品中水含量测定法
(电量法)

代替 SY 2411—80(88)

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用电量法测定试样中水含量的方法。

本标准适用于轻质石油产品,测定水含量的范围从 1ppm 到 90%(m/m)。

2 引用标准

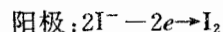
GB/T 1884 石油和液体石油产品密度测定法(密度计法)

GB/T 1885 石油计量换算表

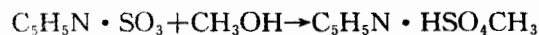
3 方法概要

以三氯甲烷、甲醇和卡氏试剂为电解液,用 2~5mL 试样可定量的检出 1ppm 的水。

电量法测定微量水的原理,是基于在含恒定碘的电解液中通过电解过程,使溶液中的碘离子在阳极氧化为碘:



所产生的碘又与试样中的水反应:



反应终点通过一对铂电极来指示,当电解液中的碘浓度恢复到原定浓度时,电解即自行停止。根据法拉第电解定律即可求出试样中相应的水含量。

4 仪器

4.1 库仑滴定仪:能供给 50mA 电解电流,并有延时开关、正负补偿电路、桥流调节等装置。

4.2 电解池(见图1):电解池外壳为一直径 60mm、高 70mm 的玻璃圆筒,上部分别焊接一个 19 号和一个 14 号标准磨口,供定装电极之用。在 19 号阴磨口下焊接一个直径为 18mm 的玻璃管。下部用 5 号磨砂玻璃封闭,其长度控制在自玻璃管底部到电解池底部的距离在 10mm 左右为宜。然后在玻璃管内部紧靠磨砂玻璃上面焊接一个铂丝网作为电解阴极,在磨砂玻璃下面焊接一个同样大小的铂丝网作为电解阳极。阳极室和阴极室通过半透膜(磨砂玻璃)相隔离,半透膜可防止溶液特别是碘的扩散,但能使电子通过。14 号阳磨口下平行焊接两个面积为 0.7cm² 的铂片,间距为 0.5~1cm 之间,作为指示电极。

SH/T 0246—92

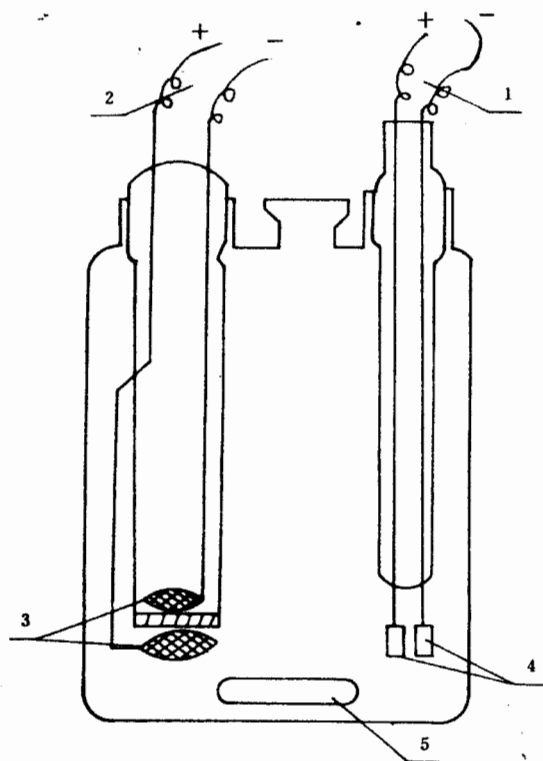


图 1

1—指示电极；2—电解电极；3—铂网；4—铂片；5—搅拌棒

电解池上部有一进样口，用翻边橡胶塞封闭，试样可用注射器穿过橡胶塞注入，在进样过程中，为了保持电解池内部的压力始终处于平衡状态，在电解池上部留有一个排气孔，经干燥管与大气相通。在阳极室内放一电磁搅拌棒以保证溶液混合均匀，各标准磨口处均涂以真空润滑脂。

4.2.1 电磁搅拌器：附搅拌棒。

4.2.2 取样瓶(图 2)：250mL。

4.2.3 注射器：1, 2, 5, 50mL。

4.2.4 微量注射器：0.5 μ L。

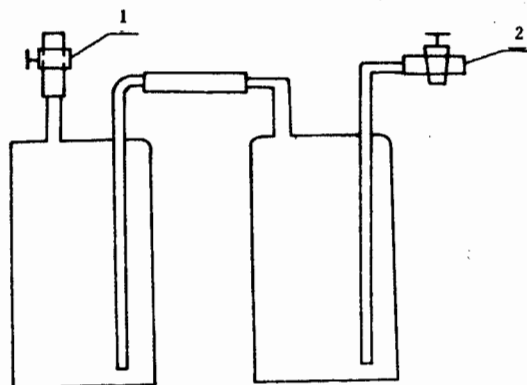


图 2

1, 2—螺旋夹

5 试剂

5.1 无水甲醇:分析纯。

5.2 吡啶:分析纯。

5.3 碘:分析纯。

5.4 三氯甲烷:分析纯。

5.5 二氧化硫:可用钢瓶装或将亚硫酸钠(或亚硫酸氢钠)240g放入2L圆底烧瓶中,滴加硫酸制取二氧化硫气体,使用前需经硫酸脱水。

6 准备工作

6.1 卡氏试剂的配制

甲液:将50g碘溶于80mL吡啶中不停摇动,使碘全部溶解。然后加入260mL无水甲醇,此时溶液出现橙色结晶物。

乙液:在40mL吡啶中通入经干燥后的二氧化硫,总体积为120mL的橙色溶液。

在冰浴中将乙液慢慢滴入甲液中,此时甲液结晶物慢慢溶解即得深褐色卡氏试剂。待溶液冷却到室温后再塞紧瓶塞保存在干燥器内,稳定24h后方可使用。

注意:配制、稀释和使用卡氏试剂时,应在通风良好处进行。卡氏试剂有较强的腐蚀性和较大的毒性,使用时应避免皮肤接触及吸入体内。

6.2 电解液的配制

6.2.1 阳极电解液:按三氯甲烷:甲醇:卡氏试剂=3:3:1的比例混合均匀装入具塞棕色瓶中保存。

注:若溶液呈浅黄色或显示含过量水,可适当加入浓卡氏试剂以消耗溶剂中带入的水分。但卡氏试剂的用量不得超过20mL,否则需重新选择含水较少的溶剂或浓卡氏试剂配制电解液。

6.2.2 阴极电解液与阳极电解液相同。

6.3 仪器调试

6.3.1 在预先干燥的电解池阳极室内放入搅拌棒,再分别在阳极室加入70mL,阴极室加入2mL电解液。盖好滴定池帽,在磨口处均涂以真空润滑脂以防止吸湿,使电解池处于密闭状态以备使用。

6.3.2 将250mL取样瓶用蒸馏水洗净,连同硅橡胶管放在烘箱中于120℃烘3~4h,取出放在干燥器中,冷却至室温。取样前与大气相通的导管应加分子筛保护。

6.3.3 仪器操作步骤以YS-2A型为例。

打开仪器电源开关和搅拌器电源开关。将“工作-延时”开关放在“工作”上,“工作选择”按下“自动”键盘,调给定旋钮在7~8之间,增益旋钮放在最大值,“表头切换”键盘按下“测量1”或者“测量2”,此时若电解液含过量碘,微安表指针不启动,指在“0”值处放大器无讯号输出。

6.3.4 向电解池注入适量含水甲醇直到电解池处于微湿状态,微安表指针应慢慢偏向最大值。放大器开始进入工作状态,此时数码管开始记录电解电量。如果要观察输出电流准确值,可按下“表头切换”的“电解”键盘,即可读出电流输出量。

为了保证试样分析结果有足够的准确度,可根据试样含水量参考下表所给数据,选择适宜的电解电流范围,然后电解到预定的终点。到终点后要记录“给定位置”观察微安表指针摆动和数码管记数变动情况,以判断电解池的稳定状态,并根据电解池的稳定情况,适当调整补偿电位计,使终点稳定1~2min。至此,仪器即调整完毕。

6.4 取样

6.4.1 在装置上取样时,应预先打开取样口,放出“死角”存油的三~五倍,然后将干燥好的取样瓶接在取样管线上,至少用500mL试样冲洗取样瓶,再直接取试样至取样瓶中,待试样完全充满容器后,立即

SH/T 0246—92

旋紧螺旋夹。

6.4.2 试样取回后,应立即进行分析,在使用注射器取样进行分析时,应先打开螺旋夹“2”。然后将注射器通过螺旋夹“1”处插到试样油层中部,徐徐回抽柱塞将试样取出。

注:防止太快使注射器内进入空气形成气泡。

6.4.3 由于试样中的水遇冷会析出,造成结果偏低。为此,在分析前应仔细观察试样和容器,若发现有乳浊现象,或瓶壁有微小水珠析出,则必须按附录 A 中 A9 用乙二醇抽提法进行分析。

6.5 测定试样的密度

按 GB/T 1884、GB/T 1885 测定取样时试样的密度。

7 试验步骤

7.1 进样前将“时间选择”键盘给定一个合适的时间,然后按下“启动”钮,待延时指示灯亮后,再用微量注射器向电解池注入适量含水甲醇,使电解池中含微量水,仪表指针慢慢偏向 $50\mu\text{A}$ 处,调整电解量程至所需位置,延迟时间一到,仪器即可自动进行电解,至终点后并自动停止电解,结果在仪器面板上以毫库仑数显示出来。若终点能稳定 $1\sim 2\text{min}$,即可准备进样,若显示终点不稳,需重新平衡电解池并电解到终点。

7.2 用注射器取样,进样前先用待分析试样洗注射器五~七次,然后参考下表并迅速通过电解池进样口橡胶塞注入到电解池内。

试样水含量, ppm	取样量, mL	电解量程范围, mA
0~10	2~5	2.5
10~100	1~2	2.5~5
100~1000	0.1~1	5~10
>1000	<0.1	10~50

7.3 按下“自动”旋钮,时间选择可用 100s,然后按下“启动”旋钮,指示灯亮表示电解池在进行反应,待到预定时间后,仪器开始电解,到终点后微安表指针回到预定位置,数码管停止跳动。此后,若仪器能稳定 1min,即可认为到达分析终点。记下数码管显示的毫库仑数。

7.4 重复按 7.1~7.3 条进行空白值测定,记录测定空白延迟时间和毫库仑数。

8 计算

试样水含量 $X(\text{ppm})$ 按下式计算:

$$X = \frac{\frac{18}{2} \times [Q_1 - (\frac{Q_2}{t_2} \times t_1)] \times 10^3}{96500 \times V \cdot \rho}$$

$$= \frac{[Q_1 - (\frac{Q_2}{t_2} \times t_1)] \times 10^3}{10722 \times V \cdot \rho}$$

式中: Q_2 ——试样消耗电量, mC;

Q_1 ——空白试验消耗电量, mC;

V ——试样体积, mL;

ρ ——取样时试样的密度, g/mL;

t_1 ——试样分析消耗时间, s;

t_2 ——空白试验消耗时间, s;

18——水的分子量;

2——水的当量数；

96500——1克当量水消耗的电量数，mC。

9 精密度

重复性：重复测定两个结果与算术平均值之差，不应大于下列数值。

水含量, ppm	重复性, ppm
1~10	1
>10~50	算术平均值的 10%
>50	算术平均值的 5%

10 报告

取重复测定两个结果的算术平均值，作为测定结果。

SH/T 0246—92

附录 A

注意事项

(补充件)

A1 仪器工作状态,电解池的电解效率,直接影响方法准确与否,需经常进行验证。最简单的方法是在仪器处于平衡状态后,按试样分析手续用 $0.5\mu\text{L}$ 注射器,通过进样口橡胶隔板注入 $0.25\mu\text{L}$ 蒸馏水,若测定结果所得电量与理论值的偏差在 $\pm 5\%$ 以内,则说明仪器工作正常。若结果偏高或偏低则首先应检查电解池是否密闭,对仪器及电解液分别进行校验和检查。

A2 阴极室内电解液中最初含有一定量碘,在电解进行时首先发生 $\text{I}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{I}^-$ 的反应,随着电解的进行碘越来越少,加之没有搅拌,电极附近的碘将逐渐减少,特别是在碘消耗完毕后,即将发生 $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$ 的反应,阴极室内即有氢气发生,消耗的氢离子(H^+)将由阳极室内 H^+ 通过电场的作用,穿过半透膜进入阴极室进行补充。电解电流越大,消耗的 H^+ 越多,需要补充的也就越多,如跟不上则会造成电解电流不稳定,电解效率下降,测定结果偏高等现象。其次若发现阴极室电解液变为深褐色或出现沉淀时,则应更换新电解液。为防止上述现象发生,保证分析结果的正确性,一般情况下建议每周更换一次阴极室电解液。

A3 一般情况下, 70mL 电解液可与 $0.5 \sim 0.8\text{g}$ 水反应。但是在使用过程中往往由于加入大量分析试样而将电解液稀释,造成电解液电导性能下降,电解效率降低,致使测定结果逐渐升高,误差增大而不能再继续使用。因此,在分析轻质石油产品时,一般最多分析 $30 \sim 50\text{mL}$ 试样即需更换电解液。

A4 本标准所用电解液,具有特殊的臭味和腐蚀性,同时具有毒性。因此,在更换电解液和溶剂时,均应在通风橱内进行操作,严格防止吸入体内和接触皮肤。如不慎使试剂接触皮肤,应立即使用大量水冲洗。另外,由于试剂易挥发和具有毒性,对试验使用过的试剂和废电解液倒入密闭的瓶内集中处理,以防环境污染。

A5 随着电解液使用时间的延长,由于吸湿和扩散的影响,当阴极室水含量达到一定的比例时,在铂丝上有时会出现棕色沉淀物,但不影响测定结果。当出现黑色沉淀后,可将电极取出放在酒精灯上灼烧除去。阴极液可重新更换,也可加入卡氏试剂有时加入少许四氯化碳会有所改善。

A6 考虑到按常规卡氏试剂滴定法测定水分时,在滴定过程中可能吸收水分引起的干扰,电解池仍然采用了密闭系统。因此,当发现有吸湿现象造成终点长时间不能稳定需要较大的补偿电流时,可检查排气孔分子筛干燥管和磨口是否泄漏。假使需要,应重新更换干燥剂和磨口真空润滑脂。

此外,这种吸湿现象很大一部分可能是由于含水的阴极室电解液通过半透膜扩散到阳极室所引起的。为了减少这种扩散的影响,操作时应尽量使阴极室电解液和阳极室电解液保持在一个水平面上,并保持在常压下,这样可以减少这种扩散现象。同时也可在操作一段时间后,向阴极室加入几滴浓卡氏试剂,至溶液呈浅棕色,以消耗掉试剂中可能存在的水分,则会对稳定有所改善。

A7 在操作过程中有时还会出现过终点现象,这种现象多是空气中的氧,氧化碘离子到碘所致。这就相当于电解发生了碘而使分析结果偏低,特别是在分析低浓度试样时,这种现象引起的影响更大,有时甚至不能操作,这种明显的“过碘”现象和光照及试剂组成有关。因此,有时可通过调整一下电解液的组成,减少一些二氧化硫的含量,或在电解池外罩上一层黑纸会对情况有所改进。另外,在使用 YS-2A 型仪器时有负补偿线路,它可以消耗掉由空气氧化产生的碘,使电解池不论在何种状态下均能保持平衡。

A8 给定位置决定了电解液的碘含量,给定数值愈大碘含量愈高,给定数值愈小碘含量愈低。碘含量高池子较稳定,吸湿造成的影响相对也小,但灵敏度较差。在分析过程中既要保证较高的灵敏度,又要保证电解液中有过量的碘。因此,选择适宜的给定点,对做好实验,保证分析数据的准确性是非常重要的。一般水含量较少时要选小的给定点,水含量最高时则要选择电解池含碘量较高的状态,以保证水分反应完

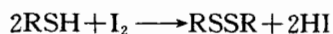
全。

A9 将预先干燥之细口瓶,加入三分之一试样后加盖密闭,在工业分析天平上称至 0.1g,然后称入二至三倍于试样重量的乙二醇,用力摇动 15min,静止分层,用注射器通过试样层吸取 0.25~1.0mL 乙二醇,测其水含量,与此同时亦测定所用乙二醇的原始水含量。分析完后,将瓶中试样倒掉,洗净、干燥,再在天平上称至 0.1g。由上述三次称量之差即可求出试样和乙二醇的质量,由此即可测出试样中水含量。

A10 电解电流的大小主要决定于采用的磨砂半透膜的导电性能。实验要求半透膜应只能使氢离子通过,而不使碘分子通过。目前只能通过实验来进行选择,一般电解电流在 50mA 档能加到 30mA 以上,而又不使碘穿透的最好。电解电流加到 20mA 以上者即可使用。若不能达到上述指标则应重新更换磨砂半透膜。同时考虑到阴极液总会通过半透膜渗透到阳极室去。因此阴极室中不应含有过量的碘或水。这就要求在实验过程中阴极液不要使用浓卡氏试剂,在使用一段时间后,阴极液可能由于吸湿而含水,则可加入几滴卡氏试剂使溶液呈微棕色以干燥阴极室。

A11 对于水含量小于 10ppm 的试样,最好用注射器从装置馏出口直接取样分析。一般在取样过程中应用试样反复冲洗注射器五至十次,进样时应带棉纱手套,严禁用手接触柱塞和针头以防污染。

A12 硫化氢和硫醇在测定过程中将按下式和碘反应:



使水的分析结果偏高。因此,当分析试样中含有硫化氢和硫醇时将干扰测定,为了取得准确可靠的分析结果可采用适当的方法测其含量,然后按式(A1)计算出试样中真实水含量 $X_2(\text{ppm})$:

$$X_2 = \frac{[Q_1 - (\frac{Q_2}{t_2} \times t_1)] \times 10^3}{10722 \times V \cdot \rho} - \frac{9S}{16} - \frac{9R}{32} \dots\dots\dots (\text{A1})$$

式中: S ——试样中硫醇的浓度以硫计, ppm;

R ——试样中硫化氢的浓度以硫计, ppm;

Q, V, ρ, t 均同第 8 章计算公式。

A13 在测定过程中并不要求每次分析试样搅拌速度均相同,但搅拌速度的变化确反映为测量讯号的改变。因此,在测定空白值之后就不要再随意改变搅拌器的转速和电解池的位置,以保证结果的精确度。

A14 醛和酮对分析有干扰,洗涤电解池和注射器时禁止使用。

附加说明:

本标准由石油化工科学研究院技术归口。

本标准由石油化工科学研究院负责起草。