

# SN

## 中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 2382—2009

### 液化石油气中微量水分的测定 卡尔·费休法

Determination of water in liquid petroleum gas—  
Karl Fischer method

(ISO 10101-3:1993, Natural gas—Determination of water by the  
Karl Fischer method—Part 3: Coulometric procedure, MOD)

2009-09-02 发布

2010-03-16 实施



中 华 人 民 共 和 国 发 布  
国家质量监督检验检疫总局

## 前 言

本标准修改采用 ISO 10101-3:1993《天然气中水含量的测定 卡尔·费休法 第3部分:库仑法》(英文版)。

本标准根据 ISO 10101-3:1993 重新起草。为了方便比较,在附录 A 中列出了本标准章条编号与 ISO 10101-3:1993 章条编号的对照一览表。

本标准与 ISO 10101-3:1993 的主要差异如下:

- 适用范围由天然气水含量的测定改为液化石油气中微量水分的测定;
- 第2章中根据 GB/T 1.1—2000《标准化工作导则 第1部分:标准的结构和编写规则》的要求改为规范性引用文件,将部分引用标准改为我国相应的国家标准和行业标准;
- 增加了第4章“反应和干扰”;
- 考虑到液化石油气和天然气的差异,根据实验室间协同试验结果规定了本标准的精密度。

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准起草单位:中华人民共和国宁波出入境检验检疫局检验检疫技术中心。

本标准主要起草人:邬蓓蕾、袁丽凤、杨文潮、林振兴、叶海雷、俞雄飞、王豪。

本标准系首次发布的出入境检验检疫行业标准。

# 液化石油气中微量水分的测定

## 卡尔·费休法

### 1 范围

本标准规定了卡尔·费休法(库仑法)直接测定液化石油气中微量水分的标准方法。

本标准适用于液化石油气中水分含量范围为  $5 \text{ mg/m}^3 \sim 5\,000 \text{ mg/m}^3$  的测定。

本标准中体积计量的标准参比条件为  $273.15 \text{ K}(0^\circ\text{C})$ ,  $101.325 \text{ kPa}(1 \text{ atm})$ 。

本标准不适用于硫化氢和硫醇含量大于水含量的 20% 的液化天然气中水分的测定。

### 2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第2部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

SH/T 0233 液化石油气采样法

ISO 10101-1:1993 天然气-水含量的测定 卡尔·费休法 第1部分:导则

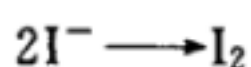
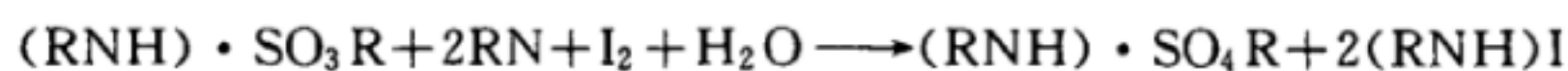
BS 2000-272:2000 石油和石油产品的试验方法 液化石油气(LPG)的硫醇性硫和硫化氢含量的测定 电位滴定法

### 3 原理

一定体积的液化石油气通入到卡尔·费休滴定池中,气体中的水分被卡尔·费休试剂吸收。与水反应所需要的碘单质,通过碘离子在阳极氧化产生,消耗的电量与产生的碘单质的量及与之反应的水量成正比。

### 4 反应和干扰

4.1 根据 ISO 10101-1:1993 卡尔·费休反应和电极反应式如下:



注: ROH 一般为甲醇,也可以用乙醇、异丙醇、2-甲氧基乙醇(乙二醇单甲基醚)替代, RN 一般为吡啶,也可用其他合适的碱性含氮化合物替代。

4.2 液化石油气中含有的硫化氢和硫醇同样会与卡尔·费休试剂发生反应,引起结果的偏差。当液化石油气中含有的硫化氢和硫醇的浓度低于水含量的 20% 时,可按 9.2 进行校正。

液化石油气中硫化氢和硫醇的浓度按 BS 2000-272:2000 进行测定。

### 5 试剂和材料

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

#### 5.1 卡尔·费休试剂

卡尔·费休试剂的典型组成(质量分数):34%三氯甲烷,3%四氯甲烷,22%的甲醇,其余为二硫化碳和吡啶。

其他专用于卡尔·费休库仑法的试剂也可使用。

5.2 参比溶液

水和甲醇的混合物,其中水含量为:5.0 mg/L(±4%)或 10.0 mg/L(±4%)。将此溶液贮存于密封瓶中。

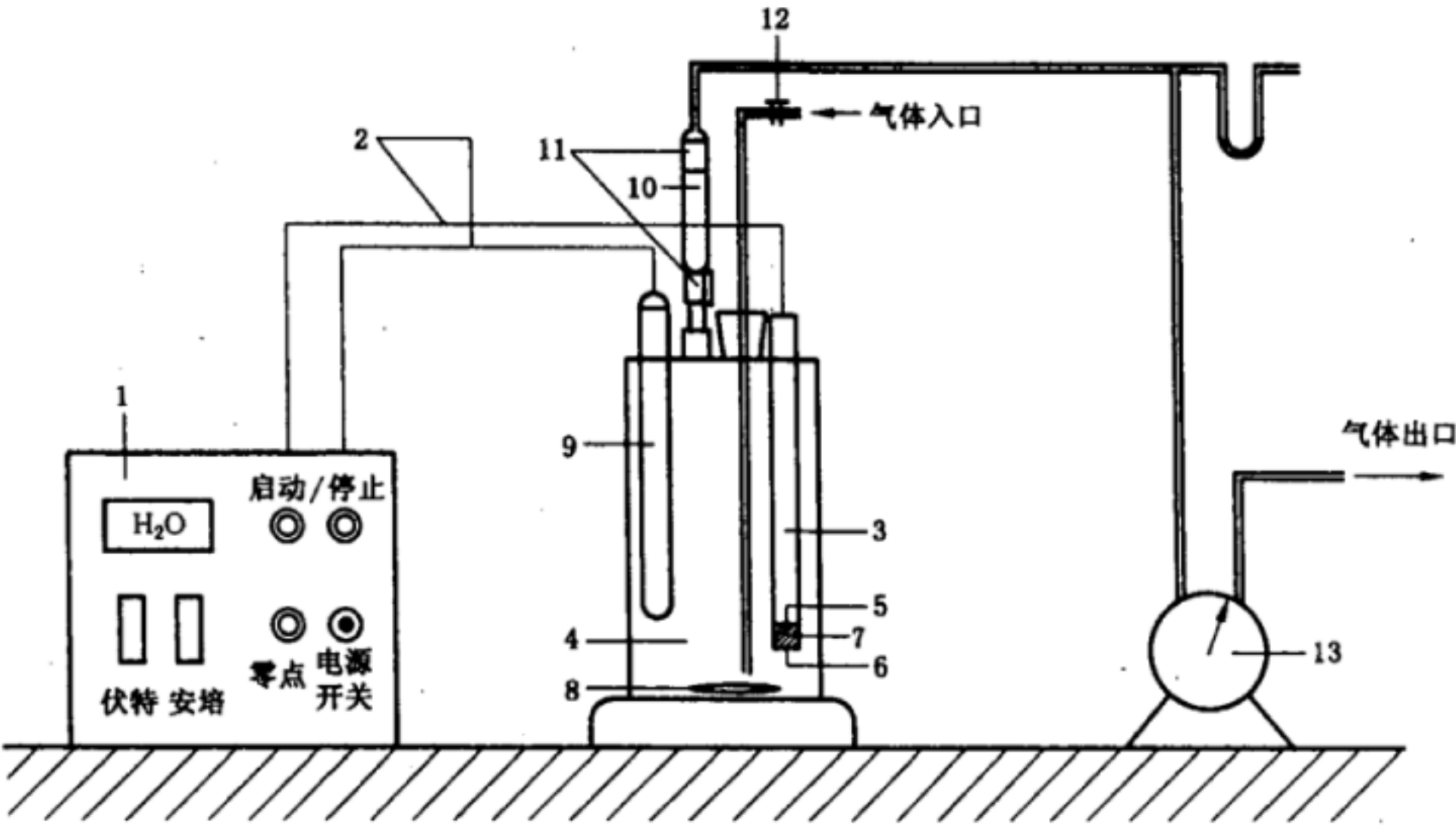
5.3 五氧化二磷,带指示剂。

注:五氧化二磷中均匀混入少量变色硅胶起指示剂作用,另外,为防止五氧化二磷吸水后结块和便于装置的拆装,可以均匀混入少量洁净干燥的石英砂。

5.4 注射器:10 μL。

6 仪器

液化石油气微量水分测定的卡尔·费休库仑仪的典型装配见图 1。所有与气体接触的部件应当用玻璃或不锈钢材料。活动连接部件应当采用氯丁橡胶或氟橡胶材料。



- 1——控制箱;
- 2——连接电缆;
- 3——阴极池;
- 4——阳极池;
- 5——阴极;
- 6——阳极;
- 7——隔膜;
- 8——磁性搅拌子;
- 9——铂电极对;
- 10——气体出口干燥管;
- 11——锥形磨口接头;
- 12——针型阀;
- 13——气体流量计。

图 1 卡尔·费休仪(库仑法)典型装置图



7 取样

按 SH/T 0233 取样。取样过程中,应保证气流温度高于露点温度。如有必要,可加热取样装置。

8 分析步骤

8.1 预滴定

向阳极池和阴极池中加入卡尔·费休试剂(5.1),接通电源,开启仪器进行预滴定,等待仪器稳定,预滴定完成。

8.2 仪器检查

待仪器稳定后,用参比溶液(5.2)冲洗注射器(5.4)两次后,向阳极池中注入一定量的参比溶液,约 10  $\mu$ L,打开搅拌器,开始测定。在预期的重复性范围之内,测定结果应与参比溶液中水的实际结果相符合。如果结果不在重复性范围内,应该查找仪器的技术缺陷和操作方面的问题,并在使用以前加以解决。

8.3 样品测定

打开搅拌器,设置合适的搅拌速度。通过进样管将液化石油气直接导入滴定池约 1 min,关闭针形阀,进行预滴定,待预滴定完成以后,将气体流速调节到 500 mL/min 到 700 mL/min 之间,用湿式气体流量计在滴定池出口测量气体流速和通过滴定池的气体体积,气体的进样体积取决于其水含量。当预定体积的气体通过滴定池后,关闭针形阀。

当水含量较低时,以延迟到通入所需的气体体积后再测定或许更好,只有当库仑仪具备程序设定的功能时,才可以采用延迟测定。延迟测定时,在设定时间内仪器连续对本底进行补偿。如果使用了延迟测定,操作者应确保零点漂移自动校正功能正常。

8.4 空白测定

当水含量低于 100 mg/m<sup>3</sup> 时,应进行空白测定以校正液化气样品通入过程中碘的挥发损失引起的结果偏差。在尽可能靠近滴定池的入口处,安装一个五氧化二磷吸收管,在与实际样品测定相同的条件(流速、时间、压力和温度)下,通入一定量的干燥气体进行空白测定。重复空白测定,直至达到一个稳定水平。

注:与五氧化二磷相平衡时的水蒸气含量可达 0.2 mg/m<sup>3</sup>,在环境条件下,碘挥发造成相当于 1 mg/m<sup>3</sup> 至 4 mg/m<sup>3</sup> 的水含量。

当吸收管的变色长度超过其长度的一半时,应更换其中的五氧化二磷。

9 结果计算

9.1 结果计算

用式(1)计算在本标准参比条件下的水含量  $\rho_{H_2O}$ 。

$$\rho_{H_2O} = \frac{(m_1 - m_0) \times (273.15 + t) \times 101.325}{V(p - p_w) \times 273.15} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- $\rho_{H_2O}$ ——水含量,单位为毫克每立方米(mg/m<sup>3</sup>);
- $m_0$ ——空白测定所得水的质量,单位为毫克(mg);
- $m_1$ ——样品测定所得水的质量,单位为毫克(mg);
- $t$ ——湿式气体流量计所计量的气体温度,单位为摄氏度(°C);
- $V$ ——通过滴定池的气体体积,单位为立方米(m<sup>3</sup>);
- $p$ ——湿式气体流量计所计量的气体的绝对压力,单位为千帕(kPa);
- $p_w$ ——在温度  $t$  下水的蒸汽压,单位为千帕(kPa)。

结果取两次测定结果的平均值,保留至整数位。

9.2 干扰校正

液化石油气中含有的硫化氢和硫醇同样会与卡尔·费休试剂发生反应,引起结果的偏差。当液化石油气中含有的硫化氢和硫醇的浓度低于水含量的 20%时,可用式(2)对结果进行校正:

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = \rho_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{9\rho_{\text{H}_2\text{S}(\text{S})}}{16} - \frac{9\rho_{\text{RSH}(\text{S})}}{32} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

$\rho_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}$ ——实际水含量,单位为毫克每立方米(mg/m<sup>3</sup>);

$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ ——检测得到的水含量,单位为毫克每立方米(mg/m<sup>3</sup>);

$\rho_{\text{H}_2\text{S}(\text{S})}$ ——气体中以硫计的硫化氢的含量,单位为毫克每立方米(mg/m<sup>3</sup>);

$\rho_{\text{RSH}(\text{S})}$ ——气体中以硫计的硫醇含量,单位为毫克每立方米(mg/m<sup>3</sup>);

10 精密度

根据 GB/T 6379.2 按以下规定判断结果的可靠性(95%置信水平):

a) 重复性

在同一实验室,由同一操作者使用相同设备,按相同的测试方法,并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的 5%。

b) 再现性

在不同的实验室,由不同操作者使用不同设备,按相同的测试方法,对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的 10%。

11 报告

报告至少应包括以下信息:

- a) 依据标准;
- b) 取样或测定的日期、时间;
- c) 取样或测定的地点;
- d) 现场分析或取样后到实验室分析;
- e) 取样或分析时气体的温度和压力;
- f) 气体中干扰物的浓度及校正;
- g) 任何与规定方法偏离的情况。

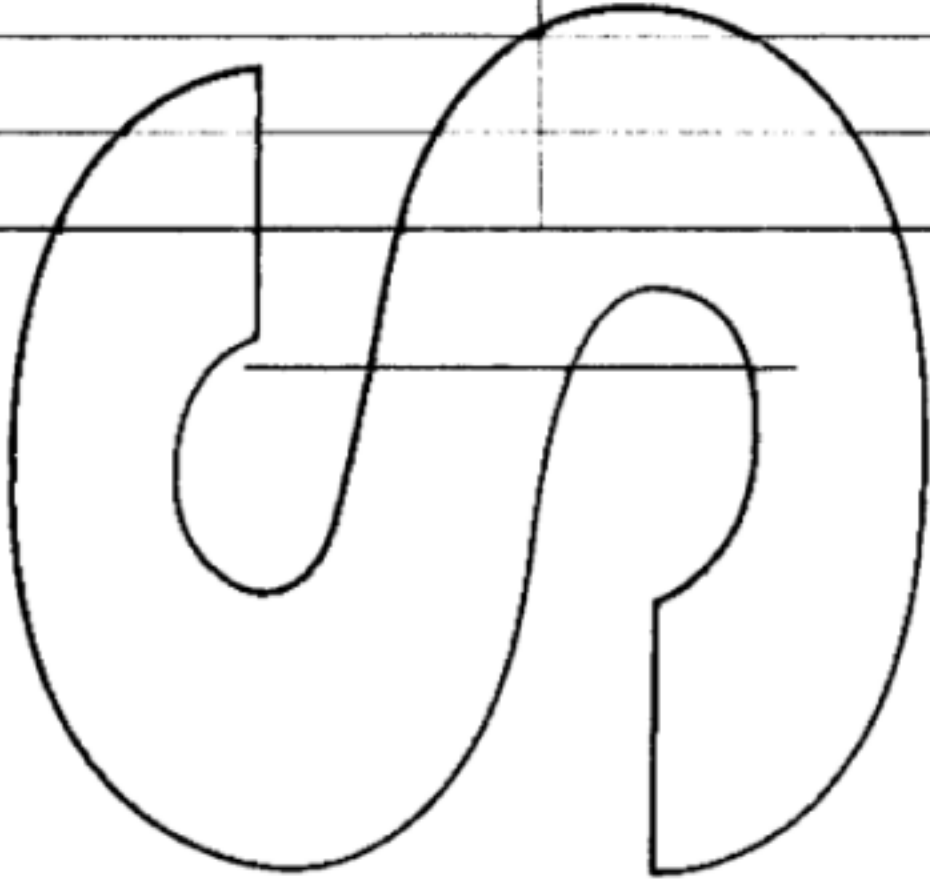
附录 A  
(资料性附录)

本标准章条编号与 ISO 10101-3:1993 章条编号对照

本标准中章条编号与 ISO 10101-3:1993 章条编号对照一览表如表 A.1 所示。

表 A.1 本标准章条编号与 ISO 10101-3:1993 章条编号对照

本标准中章条编号	ISO 10101-3:1993 章条编号
1	1
2	2
3	3
4	—
5.1~5.3	4.1~4.3
5.4	—
6	5
7	6
8.1~8.4	7.1~7.4
9.1~9.2	8.1
10	8.2
11	9
附录 A	—



中华人民共和国出入境检验检疫  
行 业 标 准  
液化石油气中微量水分的测定  
卡尔·费休法  
SN/T 2382—2009

\*

中国标准出版社出版  
北京复兴门外三里河北街16号  
邮政编码:100045

网址 [www.spc.net.cn](http://www.spc.net.cn)

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

\*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 11 千字

2009年12月第一版 2009年12月第一次印刷

印数 1—2 000

\*

书号: 155066·2-20107 定价 16.00 元



SN/T 2382-2009