



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 3812—2014

石油产品水含量的测定 卡尔·费休库仑滴定法

Determination of water for petroleum products—
Coulometric Karl Fischer titration method

(ISO 12937:2000, MOD)

2014-01-13 发布

2014-08-01 实施

中 华 人 民 共 和 国
国家质量监督检验检疫总局 发 布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则进行起草。

本标准修改采用 ISO 12937:2000《石油产品水含量的测定 卡尔·费休库仑滴定法》(英文版)。

本标准与 ISO 12937:2000 相比主要技术差异为:

——第 10 章公式的注释 ρ , 根据我国的密度计量规定, 将温度由“15 °C”改为“20 °C”, 此修改不影响结果精密度;

——第 2 章规范性引用文件中引用我国相应的国家标准或行业标准。

为适合我国国情, 在采用 ISO 12937:2000 时作了如下编辑性的修改:

——删除了目录、前言和试验报告;

——重复性和再现性的表述根据我国的习惯进行了修改。

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: 中华人民共和国厦门出入境检验检疫局检验检疫技术中心。

本标准主要起草人: 黄宗平、黄丽、林永谊、葛秀秀、兰海、黄长春、董清木。

石油产品水含量的测定

卡尔·费休库仑滴定法

警示——本标准的应用涉及危险物质、操作和设备,但本标准没有说明与其使用有关的所有安全问题。本标准的使用者有责任制定相应的安全和健康措施,并在使用前明确其受限制的适用范围。

1 范围

本标准规定了卡尔·费休库仑滴定法直接测定石油产品中水含量的方法。

本标准适用于沸点低于 390 °C 的石油产品中水含量的直接测定。适用的水含量测定范围为 0.003%~0.100%(质量分数),但不适用于渣油或含酮的石油产品。

本标准可应用于润滑基础油,但尚未建立相应的精密度。

第 12 章给出的精密度是基于双室(阳极室和阴极室)、双电极系统得出的。

注 1: 许多物质和多种化合物凝聚或发生氧化还原反应会干扰卡尔·费休滴定法测定水含量。在石油产品中,最常见的干扰物质是硫醇和离子硫化物,然而,当测定水含量(质量分数)范围在 0.003%~0.100%时,低于 0.003%(质量分数)的硫不会产生明显干扰。其他的常见有机硫化物,如硫化物、二硫化物和噻吩等不会产生干扰。

注 2: 附录 B 介绍了一种直接测定石油产品水含量为 0.003%~0.100%(体积分数)的方法,这种可选的体积直接测定方法的相关限制列于附录 B。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 4756 石油液体手工取样法(GB/T 4756—1998,ISO 3170:1988,IDT)

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—2008,ISO 3687:1987,MOD)

SN/T 0826 进出口石油及液体石油产品取样法(手工取样)

SN/T 0975 进出口石油及液体石油产品取样法(自动取样)

3 方法原理

在卡尔·费休库仑仪的滴定池中加入含碘电解液(卡尔·费休试剂)。称取一定量的试样注入滴定池中,在阳极电解产生用于卡尔·费休库仑反应的碘。当试样中的所有的水被滴定,过量的碘被电量终点检测器监测到,滴定结束。基于反应的化学定量关系,1 摩尔碘与 1 摩尔水发生反应,根据法拉第定律便可求出试样中的水含量。

4 试剂

4.1 分子筛:4 A。在 200 °C~250 °C 的烘箱中活化 4 h 后,立即转移到干净的密封瓶或干燥器中冷却至室温。

4.2 二甲苯:分析纯。在 2 L 二甲苯中加入约 100 g 分子筛(4.1)进行脱水,脱水后可保存过夜。

4.3 卡尔·费休试剂:使用满足第 8 章所述性能要求的商品化试剂。

4.4 阳极液:将商品化卡尔·费休库仑阳极液和二甲苯(4.2)按 6:4 的体积比混匀。

注:如果满足第 8 章的性能要求,也可使用其他比例的卡尔·费休库仑阳极液和二甲苯(4.2)的混合液。

4.5 阴极液:使用商品化卡尔·费休库仑阴极液。

4.6 单一卡尔·费休库仑试剂:用于代替有隔膜或无隔膜的双电极试剂 4.4 和 4.5。

4.7 琥珀酸二辛酯磺酸钠:分析纯。

注 1:琥珀酸二辛酯磺酸钠销售时的商品名有时是磺化琥珀酸钠二辛酯或磺化琥珀酸二辛酯钠盐。

注 2:如果满足规范性附录 A 的要求,也可采用其他阴离子表面活性剂替代琥珀酸二辛酯磺酸钠。

4.8 琥珀酸二辛酯磺酸钠溶液:将琥珀酸二辛酯磺酸钠(4.7)置于 105 °C~110 °C 的烘箱中干燥 4 h 后,立即转移到干净的密封瓶或干燥器中冷却至室温。随后,溶解 10 g 干燥的琥珀酸二辛酯磺酸钠于二甲苯(4.2)中,并用二甲苯(4.2)稀释至 100 mL。该溶液的水含量按第 9 章所述步骤检查时应低于 0.010% (质量分数)。

4.9 水:符合 GB/T 6682 中 3 级水要求。

5 仪器

5.1 自动卡尔·费休库仑滴定仪:满足第 8 章的性能要求。

5.2 密闭混合器:能满足附录 A.3 的均化要求。

注:插入式混合器和循环式混合器,比如与自动取样装置一起使用的那些混合器都可采用,只要符合附录 A 规定的要求。

5.3 注射器:由玻璃制成,当试样由注射器注入滴定池中,注射器针头的长度应满足插入隔膜后尖端能到达阳极液的液面下。针孔口径应尽量细,但也不能过细,以免进样时引起反向压力或出现阻塞问题。

注 1:针孔口径的合适尺寸建议为 0.5 mm~0.8 mm。

注 2:推荐使用的注射器为:

- a) 10 μ L,具有固定针头,用于滴定仪的定期性能检查;
- b) 1 mL 或 2 mL,用于石油产品样品进样;
- c) 10 mL,用于注加琥珀酸二辛酯磺酸钠溶液(4.8)于非清亮透明或含有游离水或含有杂质的石油样品。

5.4 分析天平:感量为 0.1 mg。

5.5 容量瓶:容量为 100 mL。

5.6 密封瓶或干燥器:用于放置活化的分子筛、干燥琥珀酸二辛酯磺酸钠(4.7)。

5.7 烘箱:能控温于 105 °C~110 °C 和 200 °C~250 °C。

5.8 冷却槽:能满足 6.2.8 的要求。必要时采用。

5.9 温度计:测量样品温度,准至 1 °C。

6 取样和样品制备(见附录 A)

6.1 取样

按 GB/T 4756、SN/T 0826 或 SN/T 0975 标准进行取样。采用自动取样时,样品可分别测定水分,也可以按照 6.2.4 处理整个大样。

6.2 样品制备

6.2.1 如果容器中的样品处于不可观测状态或者样品不透明时,则应当作非透明清亮(见 6.2.4)对待,

这时不能转移到其他的容器。

6.2.2 分析前,用力振摇样品 30 s,当泡沫消失时进行观察。对光检查样品是否浑浊或不清亮,然后旋转样品,使之形成旋涡,观察旋涡底部和样品容器底部是否有水滴或杂质。记录样品是否为清亮透明、以及旋转时是否有水滴或杂质。

6.2.3 如果样品呈清亮透明,又没有水滴和杂质时,则按第 9 章步骤进行。

6.2.4 如果样品非清亮透明,或者旋转时能观察到水滴或杂质时,则按 6.2.5~6.2.8 步骤进行。

注:本方法中,非清亮透明样品的精密度依赖于均化的效果,见规范性附录 A。

6.2.5 用一支洁净、干燥的 10 mL 注射器(5.3)加入一定体积琥珀酸二辛酯磺酸钠溶液(4.8)(详见附录 A 所述)。

注:可忽略琥珀酸二辛酯磺酸钠溶液(4.8)中水含量对测定的影响。

6.2.6 混合前记录样品的温度,以℃表示。

6.2.7 水含量分析前应立即在最初容器中混合样品并确保混合均匀。其混合时间、混合功率(速率)以及混合器相对于容器底部的位置应确保符合附录 A 中 A.3 的规定。样品体积和水含量不应超过 A.3 规定的最大允许值。

6.2.8 混合后立即记录试样的温度。该记录的温度升高值(与 6.2.6 记录的温度相比)不应超过 2℃,否则,样品中的轻组分或水分可能会损失。如果不能满足这个要求,按 6.2.6 步骤进行前,样品应置于冷却槽(5.8)中。

7 仪器准备

7.1 由于丙酮和其他酮类物质会与卡尔·费休试剂反应,因此不能采用此类溶剂来清洁滴定仪、注射器、均化器和样品容器。

7.2 根据仪器厂商要求进行准备和操作。

7.3 密封所有连接到滴定池的接头,以防止大气湿气进入。

7.4 如果采用单一卡尔·费休试剂,则将该试剂加入到滴定池中。

7.5 如果采用双电极试剂,则在滴定池的外室中加入阳极液(4.4),加入量以厂家推荐的高度为准;在滴定池的内室中加入阴极液(4.5),阴极液的液面高度低于阳极液 2 mm~3 mm。

7.6 打开滴定仪的搅拌器,对滴定池中的残留湿气进行滴定直到终点。只有当背景电流稳定并小于仪器厂商推荐的最大背景电流时,才能进行后续操作。

注:如果出现持续时间过长的高背景电流,则可能是由于滴定池内壁潮湿引起的。这时可轻轻摇晃滴定池用电解液冲洗内壁。同时,检查所有连接装置确保大气中的湿气不会进入到滴定池中。建议滴定池一直开着以稳定到低背景电流。

7.7 如果滴定容器被石油产品污染,则用二甲苯(4.2)彻底清洗阳极室和阴极室。如果玻璃部件被堵塞了,也用二甲苯(4.2)彻底清洗。不能用丙酮或其他酮类溶剂来清洁或干燥仪器。

8 仪器检查

滴定的水量与消耗电量(库仑)成正例。但随着使用,试剂性能会下降,应通过准确注入 10 μ L 水进行常规监控。监控时间为:刚使用新鲜试剂时、以及每隔进样 10 次后。当出现以下情况之一时,应更换阳极液(4.4)和阴极液(4.5)或单一卡尔·费休试剂(4.6):

- 准确注入 10 μ L 水的滴定结果超出 10 000 μ g \pm 200 μ g;
- 背景电流不稳定,或滴定池外室(阳极液)出现相分离,或石油样品包裹了电极;
- 滴定池中的石油样品总量超过阳极液体积的三分之一;

SN/T 3812—2014

d) 滴定仪显示错误信息,提示更换电解液(见仪器厂家的操作说明)。

9 试验步骤

准备好样品(见 6.2)后,取一支清洁、干燥的注射器(5.3),立即用试样至少冲洗 3 次。马上抽取 1 mL 或 2 mL 试样,用滤纸擦干净针头,准确称量注射器及内容物,准至 0.1 mg。将注射器插入滴定池内,针头刚好低于液面,注入全部试样,开始滴定。抽出注射器,用滤纸擦净针头,重新称量注射器,准至 0.1 mg。到达滴定终点时,记录滴定仪所显示的水量滴定值。

10 计算

按式(1)计算水含量 w ,以质量分数(%)表示:

$$w = \frac{100m_2}{m_1 \times 10^4} = \frac{m_2}{m_1 \times 10^4} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

m_1 ——试样质量,单位为克(g);

m_2 ——滴定仪显示的水的质量,单位为微克(μg)。

如果另外要求将结果以体积分数表示,则按式(2)计算:

$$\varphi = \frac{w \times \rho}{1\,000} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

φ ——水含量(体积分数)(%);

w ——水含量(质量分数)(%);

ρ ——石油样品在 20 °C 时的密度,单位为千克每立方米(kg/m^3)。

11 结果表示

水含量以质量分数表示,准确至 0.001%。

12 精密度

按下列规定来判断试验结果的可靠性(95%的置信水平):

1) 重复性(r):同一操作者,使用同一仪器,采用同一方法,对同一样品连续试验的两个结果之差不应大于:

$$r = 0.018\,74X^{0.5}$$

其中, X 为结果平均值。

2) 再现性(R):在不同实验室,由不同操作者使用不同的仪器,采用相同方法,对同一样品试验的两个单一、独立的结果之差不应大于:

$$R = 0.068\,77X^{0.5}$$

其中, X 为结果平均值。

附 录 A
(规范性附录)
样 品 处 理

A.1 概要

A.1.1 样品从抽取到实验室试验或储存之间所进行的处理,应确保样品维持其性质和完整性。

A.1.2 样品处理方式取决于样品的用途。通常,实验室分析步骤需要一种与其相关的特殊处理方式。所以,要考虑合适的试验方法,为抽样人员提供关于样品处理的必要说明。如果采用的分析步骤之间要求不一致时,则应分别抽取样品并对每个样品采用相应合适的处理方式。

A.1.3 下列情况应特别注意:

- a) 含有挥发性物质的液体,会因挥发而损失;
- b) 含有水或沉淀物或者两者都含有的液体,在样品容器容易发生分层;
- c) 可能出现蜡状沉积的液体,如果没保持合适的温度,就会发生沉积。

A.1.4 当制备混合样时,应特别注意,不但要避免挥发性液体中轻组分的损失,也不能改变水和沉淀物的含量。该操作难度较大,应尽可能避免。

A.1.5 在取样地不应将易挥发性液体样品转移到其他容器中,而应采用最初的容器将样品送达实验室,必要时可进行冷却并倒置。假如一个样品容器中同时含有挥发性组分和游离水,更要特别小心处理。

A.1.6 轻馏程和中等馏程石油手工取样时,应采用透明硅酸盐玻璃容器。

A.2 样品的均化

A.2.1 介绍

如果样品清亮透明、及旋转时未观察到水或杂质,则不需要混合。

对于非清亮透明或旋转时能观察到水或杂质的样品,从取样初始容器转移到较小容器,或送到实验室试验仪器之前,都必须有相应的均化步骤。转移样品前,确认样品是否已混合均匀的步骤见 A.3。

对于含有水和沉淀物的石油产品样品,手工混合是不可能使水和沉淀物充分分散于样品中的。在对样品进行转移或二次取样之前,有必要加入一定量的合适的乳化剂溶液,并结合剧烈的机械或液压混合手段,使得样品混匀。

A.2.2 用高剪切密闭机械混合器均化

在样品中加入合适的乳化剂溶液(见 A.3),将高剪切密闭机械混合器(5.2)插入样品容器中,其轴的尖端位置距离容器底部满足 A.3 要求,按 A.3 所述的混合时间和速率进行混合操作。

为减少含有挥发性物质样品的轻组分损失,最好通过一个密封套在封闭的样品容器中进行操作。同时为避免混合过程中样品温度升高超过 2℃,必要时将样品容器置于冷却槽(5.8)中。

进行下一个不同样品的混合操作前,必须用溶剂彻底清洗转轴和混合器。

A.2.3 用密闭循环混合器均化

样品中加入合适的乳化剂溶液(见 A.3),采用一个小泵,使固定的或可携带的容器中的样品,通过

SN/T 3812—2014

装在外部的静态混合器,在小孔管中进行循环。关于泵类型和功能的操作按照厂家的说明进行。

循环流速、混合时间、抽吸端口和卸流端口的位置见 A.3 所述。当整个样品已完全混均后,在泵运转时通过循环管道的调节阀放出所需量的子样,然后排空容器,再通过泵送足够的溶剂循环清洗整个系统,直到洗掉所有残留的烃类化合物;最后,导入干燥的压缩空气或氮气吹干整个系统,以除去所有残留的清洁溶剂。

A.3 混合时间的确定

A.3.1 不管采用何种方式从非均匀混合物中获取子样品,都应该确定合适的混合方式和混合时间。

A.3.2 在已称量的空容器中加入待分析石油样品(清亮透明、旋转时未观察到含水或杂质),加入量为容器体积的 80%,按照第 9 章的步骤检测空白水含量,并计算平均空白水含量。

A.3.3 重新称量样品容器,准至 0.1 g,计算出其中样品质量,并记录样品温度,准至 1 °C。注入准确计量的水,使样品中水含量(质量分数)升高至 0.100%,记录注入的水量,准至 0.1 mg。

A.3.4 通过 10 mL 注射器(5.3)加入一定量合适的乳化剂。如果待测样品是汽油、煤油或柴油时,通常而言,每 100 mL 样品加入 1 mL 的琥珀酸二辛酯磺酸钠溶液(4.4.1);如果待测样品是石脑油,则通常是每 100 mL 样品加入 2 mL 的琥珀酸二辛酯磺酸钠溶液(4.4.1)。

A.3.5 混合样品。当采用高剪切密闭机械混合器时,记录下混合时间、混合速率以及轴心与容器底部间的大体距离,三个参数通常建议值分别为 15 000 r/min、60 s 和 20 mm。当采用密闭循环混合器时,则记录下循环时间、循环速率以及抽吸端口和排出端口的大体位置,通常的建议值分别为 15 min、每分钟至少循环 1 次的低速率、抽吸口尽可能靠近容器底部。

A.3.6 混合后,取 2 份平行样品按第 9 章步骤进行试验。第二份样品从混合完毕到注入滴定仪之间的时间间隔用于确定最大稳定期。如果试验结果符合方法的重复性要求,测得的水含量与已知的水的总量(加入的水加上空白中已知量的水)一致时,则记录合适的混合条件。

如果结果不符合方法的重复性要求,应废弃这些结果。重复 A.3.6 的混合步骤,选择更苛刻的混合条件。

附 录 B

(资料性附录)

可选的用体积测量试样的试验方法

B.1 介绍

本可选试验方法适用于本标准中规定的石油产品中水含量的测定,不同之处是采有体积测量注入滴定池的样品。

注:本可选方法可能会降低精密度。

B.2 仪器

注射器:玻璃制成,容量为 1 mL 或 2 mL,准至 0.01 mL(10 μ L),当试样由注射器注入滴定池中,注射器针头的长度应满足插入隔膜后尖端能到过阳极液的液面下。针孔口径应尽量细,但也不能过细,以免进样时引起反向压力或出现阻塞问题。

注:针孔口径的合适尺寸为 0.5 mm~0.8 mm。

B.3 操作步骤

B.3.1 操作步骤按照本标准,不同之处在于用体积测量试样而不是用质量,同时要按 B.3.4 所述的步骤检查。

B.3.2 由于丙酮和其他酮类物质会与卡尔·费休试剂反应,因此不能采用此类溶剂来清洁滴定仪、样品注射器、均化器和样品容器。

B.3.3 根据 6.2 准备样品。

B.3.4 取一支清洁、干燥的注射器,用试样至少冲洗 3 次,立即抽取 1 份试样,用滤纸擦干净针头,并检查是否有气泡,记录注射器内试样体积,准至 10 μ L。如果观察到气泡,则排空注射器,重新吸样。

B.3.5 将注射器插入滴定池内,针头刚好低于液面注入全部试样,开始滴定。到达滴定终点时,记录滴定仪所显示的水量。

B.4 计算

按式(B.1)计算水含量 φ ,以体积分数(%)表示:

$$\varphi = \frac{100V_2}{V_1 \times 10^6} = \frac{V_2}{V_1 \times 10^4} \dots\dots\dots (B.1)$$

式中:

V_1 ——试样体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——滴定仪显示的水体积,单位为纳升(nL)(等于滴定仪显示滴定水量的微克数,假设 1 nL 水重 1 μ g)。

B.5 结果表示

样品中水含量以体积分数表示,准确到 0.001%。
