

液体石油产品水含量测定法
(卡尔·费休法)

GB 11133—89

Liquid petroleum products—Determination
of water—Karl fischer reagent method

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用卡尔·费休试剂进行容量滴定来测定液体石油产品水含量的方法。

本标准适用于测定水含量50~1000ppm的液体石油产品。

游离碱、金属氧化物、氧化剂、还原剂、无机含氧弱酸盐、硫醇、某些简单含氮化合物以及与碘发生化学反应的物质对该测定有干扰，1 ppm的硫（如硫醇）所引起的滴定误差大约相当于0.2 ppm的水。

2 引用标准

GB 1884 石油和液体石油产品密度测定法（密度计法）

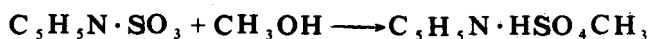
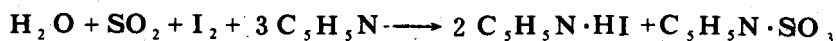
GB 1885 石油计量换算表

GB 4756 石油和液体石油产品取样法（手工法）

GB 6682 实验室用水规格

3 方法概要

本标准基于在含有吡啶、甲醇等有机溶剂中，试样中的水与卡氏试剂发生如下反应：



本标准利用双铂电极作指示电极，用按照“死停点”法原理装配的终点显示器指示反应的终点。根据消耗的卡氏试剂体积，计算试样的水含量。

4 仪器与材料

4.1 仪器

- 终点显示器：其电路原理见附录A。
- 自动滴定管：10mL，最小分度值0.05mL，具储液瓶、干燥管、双联打气球。
- 电动磁力搅拌器：220V、50Hz。
- 滴定瓶：250或500mL平底三颈瓶。
- 双铂指示电极：制作方法参见附录B。
- 注射器：5，50μL；10，20，50和100mL。
- 三角烧瓶：100mL，具磨口塞。

4.2 材料

- a. 变色硅胶。
- b. 分子筛：3 A 或 5 A，球型。

5 试剂

- 5.1 碘：分析纯。
- 5.2 无水甲醇：分析纯。
- 5.3 吡啶：分析纯。
- 5.4 三氯甲烷：分析纯。
- 5.5 无水乙醇：分析纯。
- 5.6 二氧化硫：纯度99%以上，钢瓶装或自制。

注：二氧化硫制备方法——将亚硫酸钠或亚硫酸氢钠240g加入到2L圆底烧瓶中，滴加硫酸制取二氧化硫气体。使用时需经硫酸干燥。

- 5.7 蒸馏水：符合GB 6682中三级水要求。
- 5.8 硫酸：化学纯。
- 5.9 二水合酒石酸钠：分析纯。

注意：本标准所用试剂大多有毒，有腐蚀性，摄入人体内对健康有害，应注意避免皮肤直接接触及吸入体内。

6 取样

按GB 4756要求，采取一定量具有代表性的样品，贮于密闭干燥的容器内。

7 准备工作

7.1 试剂的干燥

5.2~5.5条所列试剂在使用前均需按下述方法进行干燥脱水。

将3 A 或 5 A 的分子筛盛于400mL瓷坩埚内，置于 $480 \pm 20^\circ\text{C}$ 的高温炉中恒温干燥4 h。分子筛在炉内冷却至 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ ，通过一个合适的漏斗，快速将分子筛加到欲干燥的试剂内，分子筛加入厚度约3 cm为宜。然后将试剂瓶的瓶盖盖严，并把试剂瓶上下翻动数次，放置24 h后即可使用。

注意：试剂干燥时，应在通风良好及无明火的情况下进行。

7.2 卡氏试剂的配制

7.2.1 卡氏试剂原液的配制

在清洁、干燥的具磨口塞的1000mL三角烧瓶中，加入 $85 \pm 1\text{ g}$ 碘，用 $270 \pm 2\text{ mL}$ 吡啶溶解，再加入 $670 \pm 2\text{ mL}$ 无水甲醇，在低于 4°C 的冷浴中冷却混合物。然后通过导管向冷却在冷浴中的混合物中通入经硫酸干燥的二氧化硫气体，直到混合物体积增加 $50 \pm 1\text{ mL}$ 为止。将此混合物摇匀并妥善放置12 h后即可使用。

7.2.2 卡氏试剂滴定液的配制

用吡啶或无水甲醇稀释7.2.1中所配制的卡氏试剂原液，使其对水的滴定度为 $2 \sim 3\text{ mgH}_2\text{O/mL}$ ，此稀释液作为卡氏试剂滴定液来测定试样，并按7.5条进行标定。

注意：a. 配制和稀释卡氏试剂时，应在通风良好处进行。

b. 卡氏试剂原液和滴定液均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。

7.3 试样溶剂的配制

用三氯甲烷和无水甲醇按3:1的体积比混匀，作为滴定试样时的溶剂。

7.4 仪器调试

7.4.1 按图 1 所示装配滴定管、滴定瓶、搅拌器、指示电极和终点显示器。

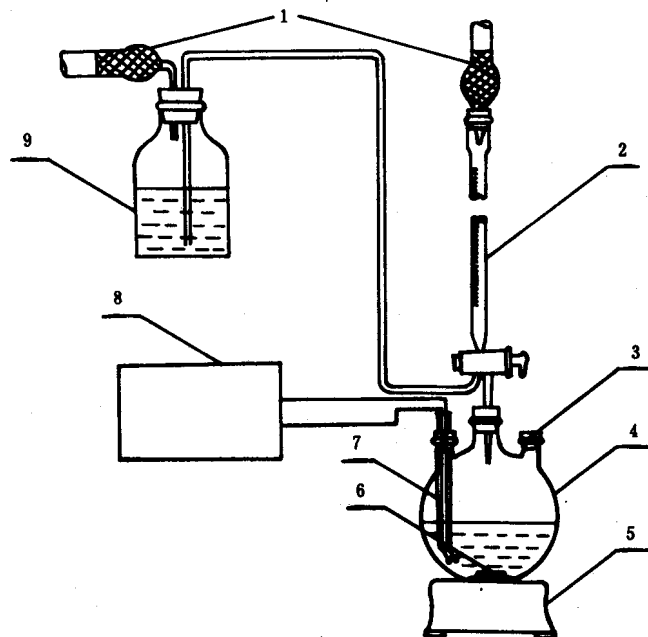


图 1 滴定装置图

1—干燥管；2—滴定管；3—进样口；4—滴定瓶；5—搅拌器；
6—搅拌子；7—指示电极；8—终点显示器；9—储液瓶

7.4.2 用清洁、干燥的注射器抽取 $80 \pm 10 \text{ mL}$ 试样溶剂，注入预先洗净、烘干的滴定瓶中，使液面高于双铂电极的铂丝 $5 \sim 10 \text{ mm}$ 。开动搅拌器，调整搅拌速度均匀平稳。打开终点显示器开关，不插入电极插头，调节电位器旋钮，选定微安表指针偏转 $10 \sim 30 \mu\text{A}$ 间某一刻度为终点指示位置（注意：滴定过程中不允许转动电位器旋钮）。插入电极插头，此时微安表指针应回到零点附近。向滴定瓶内加入一定量（约 $5 \sim 10 \text{ mg}$ ）蒸馏水，搅拌 30 s 后，滴入卡氏试剂滴定液，直到使微安表指针偏转至选定终点位置，并保持 30 s 内指针稳定不变，此时即可认为达到滴定终点，仪器调试完毕。

7.5 卡氏试剂滴定液的标定

卡氏试剂滴定液，必须在每天试验前按 7.5.1~7.5.2 或 7.5.3~7.5.5 所述进行标定。

7.5.1 用 $50 \mu\text{L}$ 微量注射器吸取一定量的蒸馏水，注入已达终点的滴定瓶内，搅拌 30 s 后，滴入卡氏试剂滴定液，使滴定瓶内溶液达到滴定终点，记录卡氏试剂滴定液所消耗的体积，读至 0.01 mL 。

7.5.2 卡氏试剂滴定液的滴定度 $T (\text{mgH}_2\text{O}/\text{mL})$ 按式 (1) 计算：

$$T = \frac{m_1}{V_1} \dots\dots\dots (1)$$

式中： m_1 —— 注入滴定瓶中水的质量， mg ；

V_1 —— 滴定时消耗卡氏试剂滴定液的体积， mL 。

7.5.3 在滴定瓶中加入 50 mL 无水甲醇，先用卡氏试剂滴定液滴定至终点。用干净的刮刀向滴定瓶内准确转移 $100 \sim 200 \text{ mg}$ （准确至 0.1 mg ）研细的二水合酒石酸钠，并将刮刀在瓶内的甲醇中浸一下，搅拌甲醇至无固体颗粒，用卡氏试剂滴定液滴定至终点，记录消耗卡氏试剂滴定液的体积，读至 0.01 mL 。

7.5.4 称取一定量 7.5.3 中所述的二水合酒石酸钠，置于 $150 \pm 5^\circ\text{C}$ 的烘箱中烘至恒重，以测定二水合

酒石酸钠的水含量。

7.5.5 卡氏试剂滴定液的滴定度 T ($\text{mgH}_2\text{O}/\text{mL}$) 按式 (2) 计算:

$$T = \frac{m_2 \cdot Y}{100V_2} \dots\dots\dots (2)$$

式中: m_2 ——滴定瓶中二水合酒石酸钠加入量, mg ;

Y ——二水合酒石酸钠的水含量, % (m/m);

V_2 ——滴定时消耗卡氏试剂滴定液的体积, mL ;

100——换算因子。

8 试验步骤

8.1 用干燥的注射器或移液管准确吸取 50.0mL 试样, 或用减量法称取 $30 \sim 50\text{g}$ (准确至 0.1mg) 试样, 将试样注入已达滴定终点的滴定瓶中, 搅拌 30s , 然后用经标定过的卡氏试剂滴定液滴定至终点, 记录消耗卡氏试剂滴定液的体积, 读至 0.01mL 。

8.2 试样在试验温度下的密度按 GB 1884 和 GB 1885 测定及换算。

8.3 试样水含量 X (ppm) 按式 (3) 或式 (4) 计算:

$$X = \frac{T \cdot V_3}{\rho \cdot V_4} \times 10^3 \dots\dots\dots (3)$$

$$X = \frac{T \cdot V_3}{m_3} \times 10^3 \dots\dots\dots (4)$$

式中: T ——卡氏试剂滴定液滴定度, $\text{mgH}_2\text{O}/\text{mL}$;

V_3 ——试验时消耗卡氏试剂滴定液的体积, mL ;

ρ ——试样在试验温度下的密度, g/mL ;

V_4 ——试样进样体积, mL ;

m_3 ——试样进样质量, g 。

8.4 每测定完一个试样, 或滴定瓶内液体总体积达到 200mL 时应及时更换滴定瓶内的液体, 以保证滴定顺利进行。

9 精密度

按下述规定判断试验结果的可靠性 (95%置信水平)。

9.1 重复性: 同一操作者重复测定的两个结果之差不应大于下列数值:

水含量, ppm

重复性, ppm

$50 \sim 1000$

11

9.2 再现性: 由于油样存放与运输不便, 目前尚未提出再现性。

10 报告

取重复测定两个结果的算术平均值作为试样的水含量。

附录 A

终点显示器电路及原理

(补充件)

A1 终点显示器电路：见图A 1。

A2 终点显示器原理：在可调电位器两端加一个恒电压，在其中间某一点可输出一个小电压（50~200mV），并将该电压加在双铂指示电极两端。当滴定瓶内溶液有过量卡氏试剂存在时，电极间可以发生可逆电极反应， $I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$ ，使电极由不导通的极化态变成导通的去极化态，电路中电流发生显著变化，通过微安表指示出这个电流变化，达到指示终点的目的。

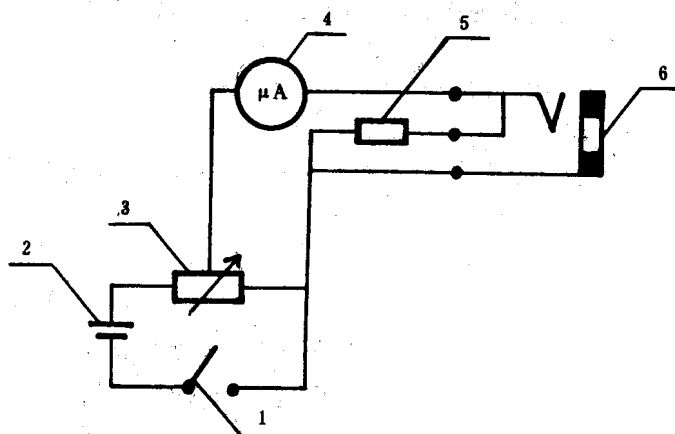


图 A 1 终点显示器电路图

1—开关；2—干电池，1.5V；3—电位器，0~2.4kΩ；
4—微安表，0~50μA；5—电阻，500Ω；6—插孔

附录 B

双铂指示电极的制作及维护

(补充件)

B1 取直径0.8~1.0mm，长20mm的铂丝两根，分别与两根导线焊接，导线间应相互绝缘。取内径6mm，长120mm的硬质玻璃管。将上述两根铂丝熔封在管的一端，其相距5mm，铂丝露出熔封端 10 ± 2 mm，并用适当方法将其固定在滴定瓶的一个口上。

B2 电极铂丝被沾污时应进行仔细的清洗，并用脱脂棉擦净。任何情况下都不得用大于150℃的热源烘烤，以免损坏电极。

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。

本标准主要起草人瞿国栋、魏月萍。

本标准参照采用美国试验与材料协会标准ASTM D 1744—83《液体石油产品水含量测定法（卡尔·费休试剂法）》制订。