

前 言

本标准非等效采用 ASTM D4377—1993《原油水含量测定法(卡尔·费休法)》，对 GB/T 11146—1989 进行修订。

一、本标准与 ASTM D4377—1993 的技术差异主要如下：

1. ASTM D4377—1993 中对标准的含吡啶卡尔·费休试剂和无吡啶卡尔·费休试剂分别采用了不同的样品溶剂，本标准采用同一种样品溶剂。其配制样品溶剂所用试剂和配制比例各不相同。

2. 采用的卡尔·费休试剂的滴定度各不相同。

二、本标准对 GB/T 11146—1989 的主要修订内容如下：

1. 对干扰物的描述作了适当调整，减少了对干扰物质种类的描述，但对硫化物的干扰进行了较详细说明。

2. 取消了原标准中用二水合酒石酸钠作为标准物质对卡尔·费休试剂进行标定的步骤，只保留了用水作为标准物质对卡尔·费休试剂进行标定的过程。

3. 因目前用于卡尔·费休滴定的仪器已商品化，所以本标准简化了仪器的陈述及取消了图 1 滴定装置图。

4. 增加了对混合器及混合样品步骤的描述。

5. 将原标准中对于粘稠样品测定的附注形式的内容，以标准正文的形式列出。

6. 依据 ASTM D4377—1993，对方法的精密度作了全面的修改。

7. 取消了原标准中附录 A 及附录 B 的内容，修订后的附录 A 为未知混合器混合效能的测定，附录 B 为含吡啶卡尔·费休试剂的配制。

本标准的附录 A 是标准的附录；附录 B 是提示的附录。

本标准由中国石油天然气集团公司提出。

本标准由中国石油天然气集团公司规划设计总院归口。

本标准起草单位：中国石油化工集团公司石油化工科学研究院。

本标准主要起草人：魏月萍、瞿国栋。

本标准首次发布于 1989 年 3 月。

中华人民共和国国家标准

原油水含量测定法 (卡尔·费休法)

GB/T 11146—1999

Crude oils—Determination of water
—Karl Fischer reagent method

代替 GB/T 11146—1989

1 范围

1.1 本标准规定了用卡尔·费休试剂进行容量滴定来测定原油水含量。

本标准适用于原油中 $0.02\%(m/m) \sim 2\%(m/m)$ 水含量的测定。硫醇和硫化物(S^- 或 H_2S)中的硫对本试验方法有干扰。当这些化合物中的硫含量低于 $500 \mu g/g$ 时对本测定无明显干扰。

标准的含吡啶卡尔·费休试剂或无吡啶卡尔·费休试剂均可用于本方法。

2 引用标准

下列标准所包括的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 4756—1998 石油液体手工取样法

GB/T 6682—1992 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8929—1988 原油水含量测定法(蒸馏法)

GB/T 11133—1989 液体石油产品水含量测定法(卡尔·费休法)

3 方法提要

原油样品经混合均匀后,取一定量的试样于混合溶剂中,用卡尔·费休试剂滴定到终点。

4 仪器

4.1 卡尔·费休滴定仪:采用电流终点指示法,仪器的终点显示器电路及原理应符合 GB/T 11133—1989 中附录 A 的要求。

4.2 混合器:采用非通气型、高速、剪切式混合器,其混合效率应符合附录 A 的规定。

4.3 注射器:用于吸取样品、样品溶剂和对卡尔·费休试剂进行标定,可采用以下规格。

4.3.1 $10 \mu L$ 注射器,用于卡尔·费休试剂的标定,其自带针头的长度应能使针头顶端接触到滴定瓶内溶液液面。

4.3.2 $2 mL$ 、 $5 mL$ 和 $10 mL$ 注射器,用于原油样品的取样。

4.3.3 $50 mL$ 或 $100 mL$ 注射器,用于向滴定瓶内加入样品溶剂和抽取废液。

4.4 滴定瓶: $250 mL$ 平底三颈瓶。

4.5 自动滴定管: $10 mL$ 、分度值为 $0.05 mL$ 。

4.6 电动磁力搅拌器: $220 V$ 、 $50 Hz$ 、可调速。

卡尔·费休滴定仪、滴定瓶、自动滴定管、电动磁力搅拌器的连接可参见 GB/T 11133—1989

国家质量技术监督局 1999-11-01 批准

2000-06-01 实施

中图 1。

5 试剂和材料

本标准所用试剂纯度都应是分析纯或更高纯度的；所用水均应符合 GB/T 6682 中三级水的要求。

5.1 卡尔·费休试剂：标准的含吡啶或无吡啶的试剂，其滴定度不应小于 $3 \text{ mgH}_2\text{O/mL}$ ，当滴定度大于 $5 \text{ mgH}_2\text{O/mL}$ 时必须用无水甲醇(5.2)稀释。含吡啶卡尔·费休试剂的配制可参见附录 B。

注意：易燃、有害。避免吸入或接触皮肤。

5.2 无水甲醇：其水含量应小于 0.05% 。

注意：可燃，蒸气有害。如吞咽或吸入可致死或致盲。

5.3 三氯甲烷：其水含量应小于 0.05% 。

注意：有害，致癌物。燃烧可产生有毒蒸气对皮肤和眼睛产生刺激。

5.4 二甲苯：其含水量应小于 0.05% 。

注意：可燃、蒸气有毒。

5.5 样品溶剂：将三氯甲烷、二甲苯、无水甲醇按 $3:4:3$ 的体积比混匀，在使用前按每 100 mL 加入 10 mL 5.1 中所述的卡尔·费休试剂，贮存于密闭的玻璃瓶中。本溶剂可用于标准的含吡啶或无吡啶的卡尔·费休试剂的滴定。

6 取样和试样

6.1 取样：按 GB/T 4756 所规定的方法，取得足够的有代表性的原油样品，并将样品装入实验室的容器中。

6.2 试样：原油样品应在室温下(对高含蜡、高粘原油样品应在高于凝点 5°C 以下)置于混合器(4.2)中进行均化混合，其混合时间、混合速度应符合附录 A 的要求。混合好的试样应在 15 min 之内进行分析。

注：在两次样品混合之间要清洗和干燥混合器。任何未知的混合器在使用前应确认其混合效能并应符合附录 A 的详细说明。

6.3 试样用量：可根据表 1 提供的参数进行选择。

表 1 不同水含量原油样品的参考取样量

估计水含量, % (m/m)	参考取样量, g
0~0.3	5
>0.3~1	2
>1~2	1

7 校正和标定

7.1 卡尔·费休试剂每天至少标定一次。

7.2 将足够的样品溶剂加入到洁净、干燥的滴定瓶中，样品溶剂加入量取决于滴定瓶的大小，以样品溶剂没过电极为宜。密闭滴定系统所有开口，并用电磁搅拌器进行平稳的搅拌。打开显示电路，用自动滴定管滴加卡尔·费休试剂至终点，轻摇滴定瓶，除去内壁上的水。如需要可多加入一些卡尔·费休试剂直到滴定终点稳定至少 30 s 不变。

7.3 用蒸馏水按下面方法之一进行卡尔·费休试剂的标定。

7.3.1 将吸满水的滴管或注射器准确称量至 0.1 mg ，将 1 滴(约 20 mg)蒸馏水加入到已达终点的样品溶剂中，重新称量滴管或注射器，得到加入水的质量，用卡尔·费休试剂滴定至终点，稳定至少 30 s 不变，准确记录卡尔·费休试剂的用量，准确至 0.01 mL 。

注

1 加入水后不要摇动滴定瓶。

2 在擦拭注射针头时要极为小心，防止由针头顶端虹吸出液体。

7.3.2 用 10 μL 注射器吸满水并排出气泡,用滤纸擦净针头,并准确称量至 0.1 mg,将注射器针头插到已达终点的样品溶剂的液面下,快速将水注入到滴定瓶中,抽出注射器,再用滤纸擦净针头,并再次准确称量至 0.1 mg。按 7.3.1 用卡尔·费休试剂滴定水。

7.4 卡尔·费休试剂的滴定度按式(1)计算:

$$T = m/V \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中: T ——卡尔·费休试剂的滴定度,mg $\text{H}_2\text{O}/\text{mL}$;

m ——加入水的质量,mg;

V ——标定时消耗的卡尔·费休试剂的体积,mL。

7.5 重复标定卡尔·费休试剂滴定度,两次结果的相对偏差不应大于 2%,若大于 2%,应更换滴定瓶内的样品溶剂,并重新进行标定。如果两次标定结果相对偏差仍大于 2%,则卡尔·费休试剂或样品溶剂可能失效,应使用新的试剂重新进行标定。

7.6 以两次标定结果的算术平均值作为卡尔·费休试剂的滴定度。

8 试验步骤

8.1 在滴定瓶内加入新的样品溶剂,并按 7.2 步骤将溶剂滴定至终点状态。

8.2 将按 6.2 步骤混合好的原油试样直接加入到滴定瓶中,用下述方法之一进行测定。

8.2.1 用待测试样冲洗洁净、干燥的注射器(10 mL 或 5 mL)两次,然后取适量的试样并排除气泡。准确称量注射器至 0.1 mg。将试样注入滴定瓶中,用滤纸擦净针头,并重新称量注射器,记录试样加入量。用标定过的卡尔·费休试剂滴定试样至终点,并稳定至少 30 s 不变,记录所消耗的卡尔·费休试剂的体积,读准至 0.01 mL(见 7.3.1 注)。

注:当滴定瓶内每 15 mL 溶剂中加入了 2 g 原油试样,或每 15 mL 溶剂中加入了 4 mL 卡尔·费休试剂时,应更换样品溶剂。

8.2.2 对于粘稠的原油试样,应将试样加入到洁净干燥的带有滴管的滴瓶中,准确称量含油的滴瓶,然后迅速将适量的试样用滴管滴入滴定瓶中,再次称量滴瓶,记录试样加入量。按 8.2.1 进行试样滴定。

注:加入试样后不要摇动滴定瓶。

9 计算

9.1 试样水含量按式(2)计算:

$$x = V_1 T / 10 m_1 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中: x ——试样水含量,%(m/m);

V_1 ——滴定试样所消耗的卡尔·费休试剂的体积,mL;

T ——卡尔·费休试剂的滴定度,mg $\text{H}_2\text{O}/\text{mL}$;

m_1 ——试样加入量,g;

10——百分含量换算系数。

10 精密度与偏差

10.1 精密度 按下述规定判断试验结果的可靠性(95%置信水平)。

10.1.1 重复性

同一操作者,用同一仪器,在相同条件下重复测定的两个结果之差不应大于式(3)和式(4)的结果或表 2 所给的数值。

标准含吡啶卡尔·费休试剂:

$$r = 0.034(x^{1/3}) \quad \dots\dots\dots(3)$$

无吡啶卡尔·费休试剂:

$$r = 0.032(x^{1/3}) \dots\dots\dots(4)$$

式中 x 为试样测定结果的算术平均值。

10.1.2 再现性

不同操作者在不同实验室对同一试样各自测定的两个结果之差不应大于式(5)和式(6)的结果或表2所给的数值。

标准含吡啶卡尔·费休试剂:

$$R = 0.111(x^{1/3}) \dots\dots\dots(5)$$

无吡啶卡尔·费休试剂:

$$R = 0.095(x^{1/3}) \dots\dots\dots(6)$$

式中 x 为试样测定结果的算术平均值。

10.2 偏差

10.2.1 与 GB/T 8929 标准方法的试验结果相比无明显偏差。

10.2.2 样品中硫醇性硫对测定结果有干扰,根据理论上的化学计量关系,样品中 1 000 $\mu\text{g/g}$ 的硫醇性硫产生的干扰相当于 280 $\mu\text{g/g}$ [0.03%(m/m)]水消耗的标准试剂的量。

表 2 精密度数据表

水含量 $m, \%$	标准卡尔·费休试剂		无吡啶卡尔·费休试剂	
	r	R	r	R
0.05	0.013	0.041	0.012	0.035
0.1	0.016	0.052	0.015	0.044
0.3	0.023	0.074	0.021	0.064
0.5	0.027	0.088	0.025	0.075
0.7	0.030	0.099	0.028	0.084
1.0	0.034	0.111	0.032	0.095
1.3	0.037	0.121	0.035	0.104
1.5	0.039	0.127	0.037	0.109
1.7	0.041	0.132	0.038	0.113
2.0	0.043	0.140	0.040	0.120

11 报告

取重复测定的两个结果的算术平均值作为样品的水含量。

附录 A

(标准的附录)

未知混合器混合效能的测定

A1 对每一个未知混合器在使用前或原油类型、原油的量发生变化时都必须用相同的油样、取样量对其混合效能进行测定。在使用本方法之前必须对本试验方法有详细的了解,对混合步骤作任何改变都要用本方法重新测定。用于混合器效能测定的原油应经脱水〔水含量应小于 $0.1\%(m/m)$ 〕。

A2 将混合器样品容器称准至 0.01 g ,将脱水后的原油加入至混合器容器中的一半,迅速混合均匀。混合速度和时间可预先设定,建议混合时间为 $1\sim 5\text{ min}$,速度 $5\ 000\sim 7\ 000\text{ r/min}$,并立即按照第 8 节的操作步骤测定经脱水后原油的水含量,并取平行测定结果的平均值,作为原油的基准水含量。

A3 将装入一半原油的混合器容器称准至 0.01 g ,按已知原油量,加入足量的水,使增加的水含量高于 A2 中基准水含量 1% 。然后按 A2 相同的方法混合样品,并在 $15\sim 30\text{ min}$ 内测定混合后的原油中的水含量。

A4 按 A3 步骤进行重复试验。取两次试验结果的平均值作为加入水后的原油水含量。用此水含量减去 A2 中测得的基准水含量,所得结果应与加入的水含量相符,误差小于 0.05% ,如果不相符,应改变混合时间、速度及原油加入量后,重复试验步骤,直到结果相符。

附录 B

(提示的附录)

含吡啶卡尔·费休试剂的配制

B1 试剂的干燥

将 5A 或 3A 球型分子筛盛于 400 mL 的瓷坩埚中,置于 $480\text{℃}\pm 20\text{℃}$ 的高温炉中加热并恒温 4 h 。分子筛在炉内自然冷却至 $200\sim 300\text{℃}$ 时,通过一个带把的搪瓷漏斗,快速将分子筛加入到欲干燥的试剂瓶中,加入量为试剂体积的 $1/10$ 到 $1/5$ 处。盖严瓶盖,并将试剂瓶轻轻地上下翻动数次,放置 12 h 后即可使用。

注意:干燥试剂时,必须在通风良好及无明火的环境下进行。

B2 卡尔·费休试剂的配制

取清洁干燥的、有导气管的 $1\ 000\text{ mL}$ 磨口塞三角瓶,加入 $85\text{ g}\pm 1\text{ g}$ 碘,用 $270\text{ mL}\pm 2\text{ mL}$ 吡啶溶解,再加入 $670\text{ mL}\pm 2\text{ mL}$ 无水甲醇,摇匀后置于 4℃ 以下的冷浴中冷却。用导气管向三角瓶中冷却了的混合液中通入经浓硫酸干燥脱水的二氧化硫气体,直到混合液的体积增加 $50\text{ mL}\pm 2\text{ mL}$ 为止。此混合液即是含吡啶的卡尔·费休试剂,将其倒入棕色带密封盖的瓶中,于干燥处放置 12 h 后即可使用。