

前 言

本标准非等效采用 ГOCT 24975.5:1991《测定乙烯和丙烯中微量水的方法》(俄文版)。

本标准与 ГOCT 24975.5:1991 的主要差异如下:

a) 在湿度计法中明确电解式湿度计不适用于丙烯中微量水的测定,增加了方法提要,并删除了“工业用湿度计”附录;

b) 以卡尔·费休库仑法代替卡尔·费休容量法;

c) 以毛细管代替进样管线和流量调节阀,并相应修订“分析准备”和“分析过程”的内容;

d) 卡尔·费休法的测定范围由“不小于 0.001%”调整为“不小于 1 mg/kg”。

本标准代替 GB/T 3727—1983《聚合级乙烯、丙烯中微量水的测定 卡尔·费休法》。

本标准与 GB/T 3727—1983 相比主要变化如下:

a) 标准名称改为《工业用乙烯、丙烯中微量水的测定》;

b) 增加了湿度计法测定乙烯、丙烯中微量水的内容;

c) 以卡尔·费休库仑法代替原标准的卡尔·费休容量法;

d) 以毛细管代替原标准的进样管线和流量调节阀,并相应修订“操作步骤”的内容;

e) 卡尔·费休法的测定范围由“5 mL/m³~150 mL/m³”调整为“不小于 1 mg/kg”。

本标准由中国石油化工股份有限公司提出。

本标准由全国化学标准化委员会石油化学分技术委员会(SAC/TC63/SC4)归口。

本标准由中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院起草。

本标准主要起草人:王川、张伟、叶志良。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

——GB/T 3727—1983。

工业用乙烯、丙烯中微量水的测定

1 范围

1.1 本标准规定了测定乙烯和丙烯中微量水的卡尔·费休库仑法和湿度计法。本标准卡尔·费休库仑法适用于测定含量不小于 1 mg/kg 的微量水,湿度计法适用于测定含量不小于 1 mL/m³ 的微量水。

1.2 本标准并不是旨在说明与其使用有关的所有安全问题。因此,本标准的使用者应有责任事先建立适当的安全与防护措施,并确定适当的规章制度。

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 2366—1986 化工产品中水分含量的测定 气相色谱法
- GB/T 8170—1987 数值修约规则
- GB/T 13289—1991 工业用乙烯液态和气态采样法
- GB/T 13290—1991 工业用丙烯和丁二烯液态采样法

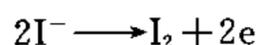
3 卡尔·费休库仑法

3.1 方法提要

被测气体通过卡尔·费休库仑分析仪的电解池时,气体中的水与卡尔·费休试剂中的碘、二氧化硫在有机碱(如吡啶)和甲醇存在下,发生下列反应:



消耗的碘由含有碘离子的阳极电解液电解补充:



反应所需碘的量与通过电解池的电量成正比,因此,记录电解所消耗的电量,根据法拉第电解定律,即可求出试样中的水含量。

3.2 仪器和设备

3.2.1 卡尔·费休库仑仪:检测限应不高于 10 μg;

3.2.2 电子天平:

- a) 感量 0.1 g 或 0.01 g,称量范围应满足 3.2.5、3.2.6 钢瓶称重的要求;
- b) 感量 0.1 mg,称量范围(0~160)g;

3.2.3 鼓风干燥箱;

3.2.4 水浴;

3.2.5 乙烯进样钢瓶:1 000 mL,符合 GB/T 13289 规定,内壁应予抛光,出口端配置量程(0~16)MPa 压力表;

3.2.6 丙烯进样钢瓶:1 000 mL,符合 GB/T 13290 规定,内壁应予抛光。

3.3 试剂和材料

3.3.1 弹性石英毛细管:

- a) 内径(0.25±0.01) mm,长(2.0±0.1)m,用于丙烯分析;

b) 内径(0.15±0.01) mm,长(3.0±0.1)m,用于乙烯分析;

3.3.2 微量注射器:100 μL;

3.3.3 医用注射针:9号;

3.3.4 压紧螺帽;

3.3.5 不锈钢卡套:中间开孔,孔径1.5 mm;

3.3.6 密封垫:硅橡胶;

3.3.7 塑料隔垫:聚四氟乙烯,中间开孔,孔径1.5 mm;

3.3.8 苯-水平衡溶液:按照 GB/T 2366—1986 中 5.2.1 配制;

3.3.9 卡尔·费休库仑法电解液(阴极液、阳极液);

3.3.10 乙二醇:水的质量分数不大于 0.05%;

3.3.11 氮气:体积分数不低于 99.999%,水含量不高于 3 mL/m³。

3.4 采样

采样前钢瓶(3.2.5、3.2.6)应保持清洁和干燥。按 GB/T 13289—1991 和 GB/T 13290—1991 的技术要求采取液态样品。

注:已清洁和干燥的钢瓶可置于温度为 110℃ 的鼓风干燥箱中,并通氮气(3.3.11)30 min 以获得更佳的干燥效果。

3.5 样品测定

3.5.1 分析准备

3.5.1.1 按仪器使用说明书准备仪器,在电解池中装入卡尔·费休阴极液和阳极液(3.3.9),液面略低于电解池进样口。

注:阳极液中含有适量的乙二醇(如总体积的 10%)有助于样品中微量水的吸收。

3.5.1.2 开启仪器并进行空白滴定,使之处于准备进样状态。

3.5.1.3 卡尔·费休库仑仪性能检查:用微量注射器(3.3.2)吸取(50~60) μL 苯-水平衡溶液(3.3.8)注入电解池中进行滴定。用电子天平(3.2.2b)以差减法准确称量所加入的苯-水平衡溶液。重复测定两次,计算其平均含水量(两次测定结果之差应不超过其平均值的 5%),该值与苯-水平衡溶液理论含水量(见 GB/T 2366—1986 中表 1)的相对误差应不超过±10%。

3.5.1.4 进样钢瓶取样后,静置至室温,擦干表面的冷凝水,并确保与毛细管连接的出气口的腔体充分干燥。

3.5.1.5 检查乙烯进样钢瓶压力,应不大于 8 MPa,否则按照 GB/T 13289—1991 要求排出多余样品。

3.5.2 测定步骤

3.5.2.1 按图 1 所示组装进样钢瓶(3.2.5、3.2.6)、钢瓶支架、电子天平(3.2.2a)、石英毛细管(3.3.1)、卡尔·费休库仑仪(3.2.1)、水浴。将毛细管(3.3.1)盘成圆环状,浸入 30℃~40℃ 的水浴中。毛细管一端插入医用注射针(3.3.3)内,并依次插入压紧螺帽(3.3.4)、不锈钢卡套(3.3.5)、密封垫(3.3.6)和塑料隔垫(3.3.7),然后与进样钢瓶出气口连接(见图 1),连好后拔出注射针,使毛细管留在密封垫内。将毛细管另一端插入医用注射针(3.3.3)内,一同插入卡尔·费休库仑仪电解池进样口的橡胶隔垫,毛细管口保持在阳极液面以上,拔出注射针,使毛细管留在进样口的橡胶隔垫内。

注 1:能达到本标准技术要求的其他毛细管气化装置和连接方式也可使用。

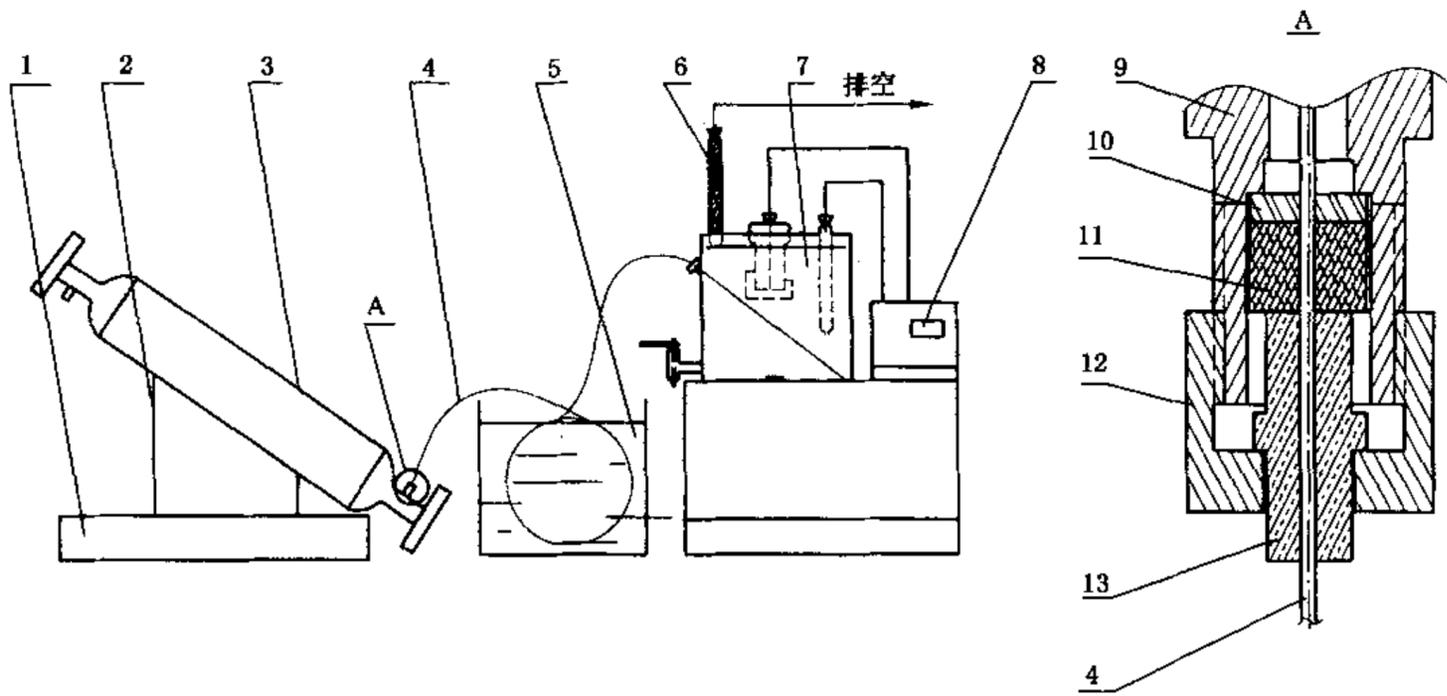
注 2:测定乙烯时应将钢瓶不带压力表的一端做为出气口与毛细管连接。

3.5.2.2 打开进样钢瓶出气口阀门,使样品流出气化,吹扫进样系统(吹扫时间乙烯至少 40 min,丙烯至少 30 min),将电解池一端的毛细管口插入到电解池底部,继续吹扫 5 min 后,关闭钢瓶阀门。

3.5.2.3 仪器进入测定状态后,用电子天平(3.2.2a)准确称量进样钢瓶重量。开启钢瓶阀门进样,进样量按下表进行控制,进样后关闭钢瓶阀门,启动滴定开关进行滴定。进样完成后,将进样钢瓶再次准确称量,二次称量之差即为试样质量。滴定完毕,记录所测得的水分含量。

样品含水量/(mg/kg)	进样量/g
1~5	>10
5~20	5~10
>20	2~5

注：丙烯测定过程中可不开关钢瓶阀门，而是通过控制毛细管口进出密封垫来控制进样，进样时将毛细管缓慢插入钢瓶接口，进样结束后小心拔出钢瓶出口端的毛细管，使毛细管口留存于密封垫内。



- 1——电子天平；
- 2——钢瓶支架；
- 3——进样钢瓶；
- 4——毛细管；
- 5——水浴；
- 6——干燥管；
- 7——电解池；
- 8——卡尔·费休库仑仪主机；
- 9——进样钢瓶口；
- 10——塑料隔垫；
- 11——密封垫；
- 12——压紧螺帽；
- 13——不锈钢卡套。

图 1 卡尔·费休库仑法仪器组装及钢瓶毛细管连接口示意图

3.6 结果的表述

3.6.1 以质量浓度(mg/kg)表示样品中的水分含量(c_1),并按式(1)进行计算:

$$c_1 = \frac{m_1}{m} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- m_1 ——仪器显示的水分绝对值, μg ;
- m ——试样质量, g。

3.6.2 以体积浓度(mL/m^3)表示样品中的水分含量(c_2),并按式(2)进行计算:

$$c_2 = \frac{m_1}{m} \times \frac{M}{18.01} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

M ——乙烯或丙烯相对分子质量(乙烯为 28.05,丙烯为 42.08);

18.01——水相对分子质量。

3.6.3 取两次重复测定结果的算术平均值作为分析结果,并按 GB/T 8170—1987 的规定修约至 0.1 mg/kg。

3.7 重复性

在同一实验室,由同一操作员,采用同一仪器和设备,对水分含量在 1 mg/kg~50 mg/kg 范围内的同一试样相继做两次重复测定,在 95% 置信水平条件下,所得结果之差应不大于 3 mg/kg。

4 湿度计法

4.1 方法提要

4.1.1 电容式湿度计

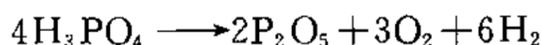
被测气体通过由氧化铝电解质层及铝基体组成的电容式传感器时,气体中的水分被氧化铝层吸收,使传感器的电容量发生变化,依此测出水含量。

4.1.2 压电式湿度计

被测气体通过由石英晶体和沉积在其表面的吸湿层组成的压电式传感器时,气体中的水分被吸湿层吸收,改变了石英晶体的质量,从而使石英晶体的振动频率发生变化,依此测出水含量。

4.1.3 电解式湿度计

被测气体通过由两根平行环绕的铂丝及涂敷在其表面的五氧化二磷组成的电解式传感器时,气体中的水分被五氧化二磷吸收形成磷酸,在外加直流电压作用下发生如下反应:



准确测定电解电流,依此测出水含量。由于丙烯在酸性条件下易发生聚合,因此该类湿度计不适用于丙烯中微量水的测定。

4.2 仪器、设备和材料

4.2.1 湿度计:检测限应不高于 1 mL/m³;

4.2.2 水浴;

4.2.3 流量计:量程应满足湿度计所需的流量范围。

4.3 采样

湿度计可直接与采样管线连接,若需钢瓶采样,按 3.4 执行。

4.4 样品测定

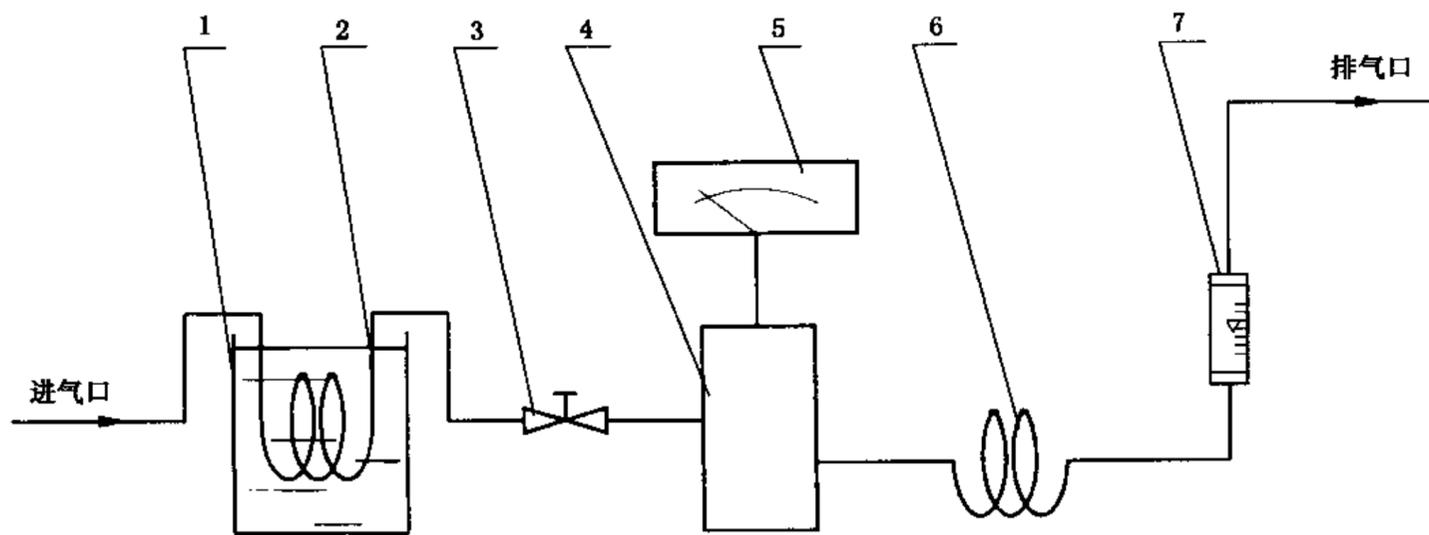
4.4.1 仪器连接(见图 2)

4.4.1.1 测量装置的管线连接:为防止大气中的水渗透到气路中,所有的连接管线都应为不锈钢材质,也可采用紫铜管、聚四氟乙烯管和聚乙烯管。若样品气体需放空时,在测量装置的出口处,需连接一根不短于 2 m 的放空管,以防止大气中的水反向扩散而导致分析结果偏高。

4.4.1.2 气态样品的压力调节:用不锈钢管连接湿度计和样品钢瓶或采样管线。必要时可采用金属膜式减压阀调节样品气的压力。

4.4.1.3 液态样品的蒸发气化:将液态试样转变到气态时,必须先经减压,再进入用热水或蒸汽加热的蒸发器,以便使试样完全蒸发,并保证气态试样的温度不低于 15℃。

4.4.1.4 进入测量室的气态试样不得含有尘埃颗粒或水滴,可用不锈钢烧结砂芯(孔径大小为 5 μm~7 μm)过滤,以除去尘埃颗粒



- 1——水浴；
 2——螺旋不锈钢管；
 3——流量调节阀；
 4——采样单元；
 5——湿度计；
 6——放空管；
 7——流量计。

图 2 湿度计法仪器组装示意图

4.4.2 连接管路的检查

在正式测定以前,应检查连接管线和接头是否存在渗漏。

4.4.3 样品测定

按 4.4.1 所述连接管路,按仪器使用说明准备仪器和调整工作参数,并以指定流速导入气态样品,待湿度计示值稳定后,读数并记录。

4.5 结果的表述

4.5.1 记录湿度计所指示的读数,并以体积浓度(mL/m^3)表示样品中的水含量。

4.5.2 测定结果按 GB/T 8170—1987 的规定修约至 $0.1 \text{ mL}/\text{m}^3$ 。

4.6 校正

按仪器使用说明校正湿度计,校正方法可采用卡尔·费休法或能保证准确度的其他适宜方法。

5 报告

报告应包括以下内容:

- a) 有关样品的全部资料,例如样品名称、批号、采样地点、采样日期、采样时间等;
- b) 本标准的代号和测定方法;
- c) 测定结果;
- d) 测定中观察到的任何异常现象的细节及说明;
- e) 分析人员的姓名和分析日期等。