



中华人民共和国国家标准

GB/T 18619.1—2002
eqv ISO 10101-1:1993
ISO 10101-3:1993

天然气中水含量的测定 卡尔费休-库仑法

Natural gas—Determination of water by the Karl
Fischer method—Coulometric procedure

2002-01-14 发布

2002-08-01 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

本标准等效采用国际标准 ISO 10101-1:1993《天然气—卡尔费休法水含量的测定—第 1 部分:概述》和 ISO 10101-3:1993《天然气—卡尔费休法水含量的测定—第 3 部分:库化法》。本标准在原理和技术内容上与 ISO 10101-1,10101-3 完全一致,对编写格式作了一定的修改,将 ISO 10101-1,10101-3 进行了合并,并取消了 ISO 10101-1 中的附录 A。在技术条件相同的情况下,已对 ISO 10101-1,10101-3 进行了验证研究,研究结果表明:ISO 10101-1,10101-3 所规定的分析方法是可行的,能满足天然气中微量水分分析的要求,有必要且适合于在我国等效采用。

本标准由中国石油天然气集团公司提出。

本标准由全国天然气标准化技术委员会归口。

本标准起草单位:中国石油西南油气田分公司天然气研究院。

本标准主要起草人:迟永杰、杨芳、唐蒙、李彦。

ISO 前言

ISO(国际标准化组织)是由各国家标准化机构(ISO 成员)组成的世界性联合会。制定国际标准的工作通常由 ISO 技术委员会完成。对技术委员会提出的项目感兴趣的每个成员都有权参加。与 ISO 保持联系的各政府或非政府的国际组织也可以参加此项工作。所有电工技术方面的标准化工作,ISO 与 IEC(国际电工委员会)保持密切的合作。

由技术委员会通过的国际标准草案交各成员进行表决投票,要求至少有 75% 的成员同意,才能作为国际标准正式发布。

国际标准 ISO 10101-1,10101-3 是由 ISO/TC193 天然气技术委员会 SC1 天然气分析分委员会制定。

ISO 10101《天然气—卡尔费休法水含量的测定》包括以下三个部分:

- 第 1 部分:概述
- 第 2 部分:滴定法
- 第 3 部分:库仑法

本国际标准的附录 A 是提示的附录。

中华人民共和国国家标准

天然气中水含量的测定 卡尔费休-库仑法

GB/T 18619.1—2002
eqv ISO 10101-1:1993
ISO 10101-3:1993

Natural gas—Determination of water by the Karl
Fischer method—Coulometric procedure

警告:当仪器处于危险区域时,必须考虑当地的安全规则。由于吡啶的毒性和臭味,使用者应确保通风良好。

1 范围

本标准规定了用卡尔费休-库仑法直接测定水含量的一般要求。

本方法适用于水含量范围为 5 mg/m^3 至 $5\,000 \text{ mg/m}^3$, 硫化氢和硫醇总含量低于水含量的 20% 的天然气和其他不与卡尔费休试剂反应的气体。

体积计量的标准参比条件是 20C , 101.325 kPa 。

2 引用标准

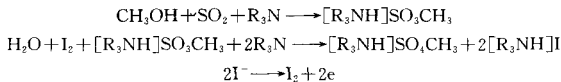
下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 4471—1984 化工产品试验方法精密度 室内试验重复性和再现性的确定

GB/T 13609—1999 天然气取样导则

3 原理

一定体积的气体通过一个装有已预先滴定过的卡尔费休试剂的滴定池,气体中的水分被溶液吸收并与卡尔费休试剂反应。测定溶解的水所需要的碘通过电解溶液中的碘化物而产生,消耗的电量与产生的碘的质量成正比,因此也与被测水分的质量成正比。反应如下:



注 1: 甲醇可用 2-甲氧基乙醇(乙二醇单甲醚)替代,吡啶(R_3N)可用其他合适的碱性含氮化合物替代。

气体中有多种组分可与卡尔费休试剂发生反应,并使结果产生误差。这些组分分别为氧化剂和还原剂,如:硫化氢、硫醇和某些碱性含氮物质。

当天然气中含有的硫化氢和硫醇的浓度低于水含量的 20% 时,由此引起的干扰可用下式修正:

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{O}} = \rho_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{9\rho_{\text{H}_2\text{S(S)}}}{16} - \frac{9\rho_{\text{RSH(S)}}}{32} \dots\dots\dots (1)$$

式中: $\rho_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{O}}$ ——实际水含量, mg/m^3 ;

$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ ——已知或测得的水含量, mg/m^3 ;

$\rho_{\text{H}_2\text{S(S)}}$ ——气体中以硫计的硫化氢含量, mg/m^3 ;

$\rho_{\text{RSH(S)}}$ ——气体中以硫计的硫醇含量, mg/m^3 。

当 H_2S 或 RSH 含量较高时, 此校正方法不适用。

4 试剂

4.1 卡尔费休专用试剂

卡尔费休试剂典型组成的质量分数为: 三氯甲烷 34%, 四氯甲烷 3%, 甲醇 22%, 其余为二氧化硫和吡啶等。

其他满足要求的试剂也可使用。

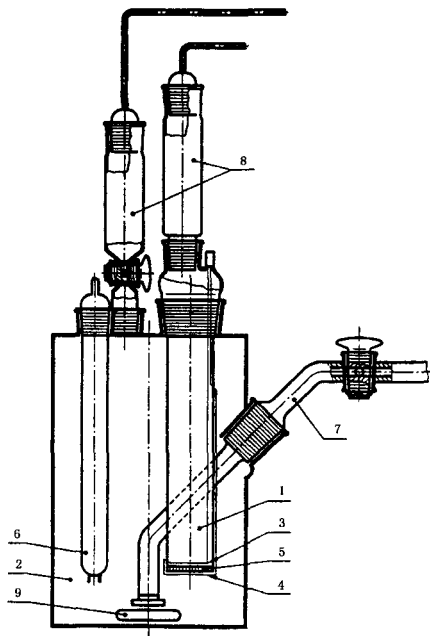
4.2 参比溶液

例如: 水和甲醇的混合物, 其中水含量为: $5.0 \text{ mg}/\text{L} \pm 4\%$ 或 $10.0 \text{ mg}/\text{L} \pm 4\%$ 。此溶液应保存于带密封塞的烧瓶中。

4.3 五氧化二磷, 带指示剂

5 仪器

滴定池见图 1, 整个装置的示意图见图 2。带三通阀的气体入口示意图见图 3, 气体出口干燥管的示意图见图 4。



1—阴极池; 2—阳极池; 3—阴极; 4—阳极; 5—隔膜;
6—铂电极对; 7—气体入口; 8—干燥管; 9—磁性搅拌子

图 1 滴定池

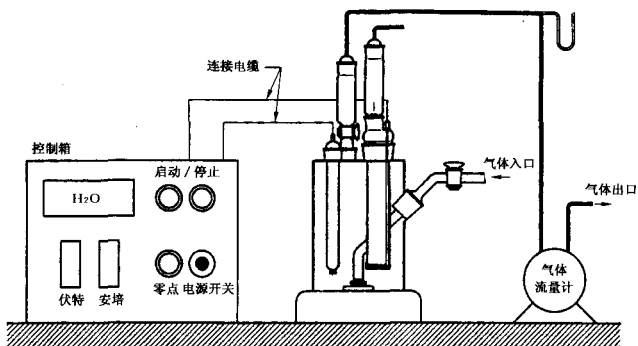


图2 卡尔费休仪(库仑法)典型装配图

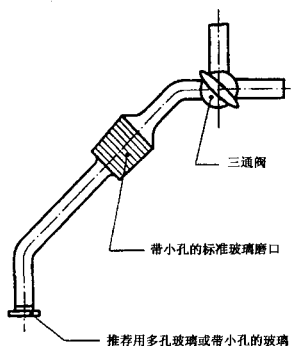


图3 带三通阀的气体入口

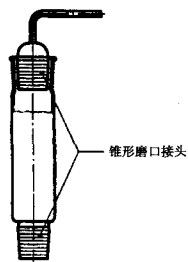


图4 气体出口干燥管

所有与气体接触的部件应当用玻璃和不锈钢材料。活动连接件应当用氯丁橡胶或氟橡胶材料。气体入口三通阀的转子应当用聚四氟乙烯材料。

6 取样

按照 GB/T 13609 的规定进行取样。取样过程中,应保证气流温度高于露点温度。如有必要,取样装置应加热。

所有与气体接触的部件应当用不锈钢或玻璃材料。管的末端要紧密结合,连接件应当用氟橡胶材料。

7 步骤

7.1 安装

按照操作手册,向阳极池和阴极池中加入试剂,接通电源,测定本底水含量。

7.2 检验响应

用参比溶液冲洗 10 μL 注射器两次后,将注射器针尖插入液面以下,向阳极池中加入一定量的参比溶液(约 10 μL)。打开搅拌器,开始测定。

在预期的重复性范围之内,以毫克表示的结果应与加入参比溶液中水的质量相符合。如果符合程度不够好,应查找仪器的技术缺陷,并在使用以前加以解决。

7.3 测量

打开电磁搅拌器。通过三通阀吹扫样品管线,并放空至大气。转动三通阀使气体直接进入滴定池,并将气体流速调节到 30 L/h 至 40 L/h 之间。用湿式气体流量计在滴定池出口测量气体流速,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,将三通阀转向前的位置。

注 2: 最佳流速取决于装置的几何结构。可在不同流速下,通入相同体积的气体来验证是否所有的水分都被吸收,并且获得相同的结果。

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。只有当库仑仪具有程序设定的功能时,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。如果使用延迟测定,操作者应确保零点漂移自动校正功能正常。

7.4 空白测定

当水含量低于 100 mg/m^3 时,应进行空白测定以校正气体样品通入过程中碘的挥发损失。为此,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 3: 与五氧化二磷相平衡时的水蒸气含量可达 0.2 mg/m^3 。在环境条件下,碘挥发造成的损失相当于 1 mg/m^3 至 4 mg/m^3 的水含量。

当吸收管的变色段超过其长度的一半时,应更换其中的五氧化二磷。

8 结果表示

8.1 计算方法

用下式计算在本标准参比条件下的水含量 $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$, 单位为 mg/m^3 。

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{(m_1 - m_0)(273.15 + t) \times 101.325}{V(p - p_w) \times 293.15} \dots\dots\dots (2)$$

式中: m_0 ——空白测定所得水的质量, mg;

m_1 ——样品测定所得水的质量, mg;

t ——湿式气体流量计所计量的气体温度, $^{\circ}\text{C}$;

V ——通过滴定池的气体体积, L;

p ——湿式气体流量计所计量的气体的绝对压力, kPa;

p_w ——在温度 t 下, 水的蒸汽压, kPa。

必要时,可按本标准第3章校正硫化物对水含量的干扰。

8.2 精密度

8.2.1 重复性 r

同一操作者在重复条件下测得的两个结果,只要其差值不超过图5所示的按GB/T 4471测定的 r 值,那么这两个结果应被认为是可接受的。

8.2.2 再现性 R

不同实验室在可比条件下所测定的结果,只要其差值不超过图5所示的按GB/T 4471测定的 R 值,那么两个结果都应认为是可以接受的。

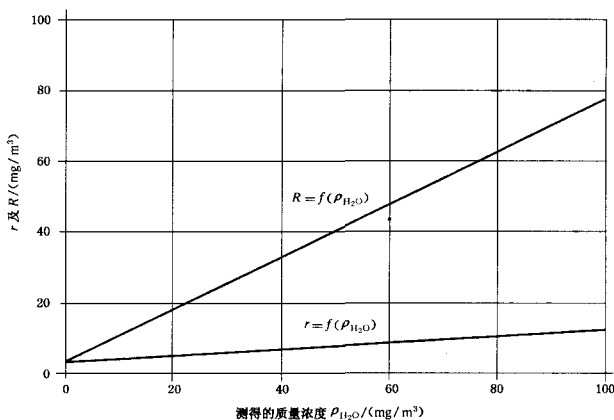


图5 重复性 r 和再现性 R

9 测试报告

测试报告至少应包括以下信息:

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