

痕量水分分析

王维通 编著

科学出版社

4.68
130
C.2

痕量水分分析

王维通 编著

36425/11



内 容 简 介

痕量水分分析是近年来提出的一个重要而又比较困难的分析课题。本书系统地介绍目前广泛应用和有发展潜力的痕量水分分析的测定方法和仪器,其中包括化学法、电化学及电子学方法、吸附法、露点法、各种光学方法及色谱法等,并扼要介绍其历史发展过程、基本原理、应用特点以及最新进展等;特别对气相色谱法作了重点介绍。最后两章较详细地讨论了痕量水分分析中的定量标准和取样技术。

本书可供广大分析工作者,特别是从事痕量水分分析的科技人员以及大专院校有关专业师生参考。

痕 量 水 分 分 析

王维通 编著

责任编辑 操时杰

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1982 年 5 月 第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1982 年 5 月 第一次印刷 印张: 6 7/8

印数: 0001—6,100

字数: 152,000

统一书号: 13031·1887

本社书号: 2652·13—4

定价: 1.10 元

前 言

痕量水分分析是一项重要而又困难的分析课题。它与催化剂的活性、金属设备的腐蚀、气体的分离、电器系统的绝缘性能、核电站的安全以及生产、国防建设和科学研究中的许多方面都有着密切的联系。特别是近年来,由于一些新材料和新技术的应用,对痕量水分分析的要求日益迫切。中国科学院化学研究所的有关研究组在过去十年左右的工作中,涉及了痕量水分分析的许多方面,特别是气相色谱法的应用。现整理成书出版,其中许多材料是有关研究组同志辛勤劳动的成果。希望这本小册子将有助于痕量水分分析技术的推广应用和新仪器的研制。

中国科学院化学研究所沙逸仙同志、竺安同志,石油科学院陆婉珍同志、张金锐同志详细地审阅了本书稿,并提出许多宝贵意见;郭可珍同志协助绘制了大部分插图,在此谨致以衷心的感谢。

由于水平所限,书中缺点、错误在所难免,希望读者不吝批评指正。

作 者

一九七九年十二月

36592

• i •

目 录

第一章 概述	1
§1 痕量水分分析的意义.....	1
§2 水的基本性质及痕量水分的分析方法.....	6
§3 水分分析的浓度单位.....	11
§4 有关痕量水分析的文献资料.....	12
第二章 化学分析法	14
§1 卡尔·费休法.....	14
§ 1.1 原理	14
§ 1.2 试剂的配制与标定	16
§ 1.3 当点的指示	17
§ 1.4 电量法测定水	18
§ 1.5 应用	21
§2 气量法.....	27
§ 2.1 碳化钙法	27
§ 2.2 氢化钙法	28
§ 2.3 氢化铝锂法	29
§ 2.4 其他气量法	29
§3 酰氯法.....	29
§4 其他化学方法.....	30
§ 4.1 氮化镁法	30
§ 4.2 乙醇镁法	30
§ 4.3 二氯次磷酸萘法	31
§ 4.4 α -萘氧基二氯磷法	31
§ 4.5 三苯基甲烷萘法	31

§ 4.6	酸酐法	31
§ 4.7	四乙基铅法	31
第三章	电化学及电子学方法	34
§1	电解法	34
§ 1.1	原理	35
§ 1.2	电解池的结构及吸湿剂	36
§ 1.3	电解池的性能	41
§ 1.4	应用	46
§2	电容法	47
§ 2.1	关于水的介电性质	47
§ 2.2	介电常数的测量	50
§ 2.3	电容湿敏元件	52
§3	微波法测水	56
§ 3.1	原理	56
§ 3.2	仪器及其应用	58
第四章	吸附法	62
§1	压电石英振荡法	62
§ 1.1	原理	63
§ 1.2	仪器及其性能	64
§2	吸附热测量法	68
第五章	露点法	72
§1	原理	72
§2	仪器及其应用	73
§3	准确度	75
第六章	光学方法	79
§1	红外光谱法	79
§ 1.1	水的红外光谱特征	79
§ 1.2	应用	81
§2	紫外光谱法	83

§3	比色法	84
§4	激光测水	89
第七章	气相色谱法(一)	92
§1	概述	92
§2	转化色谱法	93
§ 2.1	碳化钙法	93
§ 2.2	氢化钙法	97
§ 2.3	氢化铝锂法	97
§ 2.4	二甲氧基丙烷法	100
§ 2.5	其他的转化色谱法	101
§3	气液色谱法	101
§4	以高聚物为固定相的色谱法	103
§ 4.1	高聚物固定相的种类	103
§ 4.2	苯乙烯-二乙烯基苯共聚高分子固定相及其色谱 分离特征	104
§ 4.3	苯乙烯-二乙烯基苯共聚高分子固定相的使用及 其分离机理	109
§ 4.4	碳多孔小球	116
第八章	气相色谱法(二)	123
§1	浓缩气相色谱法测定痕量水	123
§2	关于水分的吸附问题	131
§ 2.1	管道材料对水分的吸附	132
§ 2.2	固定相对水的吸附	134
§ 2.3	载气中水分对定量的影响	138
§3	检测器	139
§ 3.1	热导式检测器	139
§ 3.2	电解式水分检测器	143
§ 3.3	离子化检测器	143
第九章	气相色谱法在痕量水测定中的应用(一)	145

§1	有关色谱法测定痕量水的文献·····	145
§2	气体中痕量水的色谱分析·····	146
§ 2.1	永久性气体中痕量水的色谱分析 ·····	146
§ 2.2	反应性气体中的水分分析 ·····	147
§ 2.3	微量气体样品中水的测定 ·····	149
§3	烃类及有机溶剂中水分的色谱分析·····	150
§4	含氧化合物中痕量水的色谱分析·····	155
第十章	气相色谱法在痕量水测定中的应用(二)·····	160
§1	含卤化合物及含硫化合物中痕量水分的分析··	160
§2	含氮化合物·····	163
§ 2.1	氨及胺中水的分析 ·····	163
§ 2.2	胍类及氮氧化物中痕量水的分析 ·····	165
§ 2.3	其他的含氮化合物中的痕量水分析 ·····	172
§3	高聚物中的水分分析·····	173
§4	生物样品及无机盐中的水分分析·····	175
第十一章	痕量水分分析标准·····	180
§1	概述·····	180
§2	重量法基准·····	181
§3	双压法·····	183
§4	电化学方法·····	185
§5	催化合成法·····	185
§6	饱和值法·····	186
§ 6.1	苯及正庚烷水值标准 ·····	186
§ 6.2	硫酸饱和和水分压法 ·····	191
§ 6.3	其他饱和值法 ·····	193
§7	渗透法·····	197
§8	其他标准·····	198
§ 8.1	相对响应值法 ·····	198

§ 8.2 化合物标准	198
第十二章 痕量水分析的取样技术	201
§1 无污染密封采样口	201
§2 采样瓶	203
§3 液化气微量注射器	205
附表 1 硫酸比重与浓度的关系	207
附表 2 通过硫酸鼓泡器的气体中含水值	208

第一章 概 述

§1 痕量水分分析的意义

水分是地球上最丰富的化合物之一。浩瀚的海洋覆盖着地壳的大部份；土壤和矿物中含有大量水分；在大气中水分也占有相当比例，形成云、雨、霜、雪；就是在生命体中，水分也是极为重要的组成部分，从生命起源到生命的每一过程都离不开水分。可以说，我们是生活在海洋中。水分与人类的生存、生产、科学研究……都是息息相关的。正因为如此，随着科学研究的发展和生产技术的进步，越来越广泛地提出了水分分析的课题，要求测定各种形式样品中的水分，从工业生产的连续控制分析到实验室中仅有数微升的气态样品分析，从常量的水分分析到含水百万分之一以下的痕量水分分析等。

所谓痕量水分分析通常是指样品中含水量在千分之一以下，特别是在百万分之几数量级的水分分析。对样品中低含水量的水分分析，在过去普遍称为“微量水分分析”。实际上，“微量水分分析”系指取样在毫克级的水样分析，它和痕量水分分析意义是不同的。

为什么近年来广泛而又迫切地提出了痕量水分分析的课题呢？我们可以从以下几个方面来看它的发展。

一、防止设备的腐蚀

水分与金属设备的腐蚀关系极大，包括化学腐蚀和电化

学腐蚀。单纯的化学腐蚀,例如作为火箭高能燃料的四氧化二氮,在有水分存在时能产生强腐蚀性的硝酸,千分之一以上的水分就会对容器及部件造成可观的损坏。

但是水分在更多情况下是参与金属的电化学腐蚀过程,包括在阳极上金属转变为水化离子的过程和绝大多数阴极的去极化反应。例如,在一些涉及到氯气、氟气、氯化氢、氟化氢、二氧化硫、三氧化硫等反应性气体的化工过程中,在没有水分参与时,单纯的化学腐蚀并不严重,但是随着水分浓度的增加,电化学腐蚀过程会明显地加剧起来。以氯气对铁的腐蚀为例(见表 1.1),水分的作用是很明显的。因而在许多生

表 1.1 氯气中水含量对铁的腐蚀的影响

水分含量(%)	对铁腐蚀的深度(毫米/年)
0.00576	0.0407
0.01670	0.0457
0.0206	0.0510
0.0283	0.0610
0.0870	0.114
0.1440	0.150
0.3300	0.380

产过程中,凡涉及到一些反应性气体的工艺过程,都在严格地控制和监测水分。

在以乙烯、氯气为原料的氧氯化法生产氯乙烯的过程中,原料气乙烯和氯气以及中间产物二氯乙烷和氯化氢等中的水分都要求严格控制在 0.005% 以下,否则设备很快腐蚀,使生产无法正常进行,同时也容易造成事故。与此类似,从丙烯和氯气生产环氧氯丙烷(它是生产耐油的氯醇橡胶、合成甘油及环氧树脂的原料)的过程中,即丙烯氯化 and 氯丙烷分解为氯丙烯及氯化氢的过程中,都要求严格控制和监测水分。又例如,

在硫酸生产中,进入转化炉前的二氧化硫也要严格脱水,否则在热交换设备中就会有硫酸凝聚,引起腐蚀,并影响催化剂的活性和机械性能。这种为减少和防止腐蚀而要求控制和监测痕量水分的例子是很多的。

二、痕量水分与一些化学反应的关系

1. 水分与化学反应的关系

在一些化学反应中,水分可以是主要的反应物(例如在酰胺和腈的水解反应中),也可以是反应产物(例如在醇的酯化反应和醇脱水产生烯烃的反应中),在很多情况下,水分还可以作为反应的介质。总之,在许许多多的化学反应中,为了研究反应机制、计算物料平衡,测定转化系数等都离不开水分的测定。如用对二甲苯合并氧化生成苯二甲酸二甲酯的过程中,反应中生成的水会有利于逆反应而降低收率,因此为了确定原料中水含量对反应的影响,以及准确计算氧化反应生成的水量,就必须测定对二甲苯和对甲基苯甲酸等中含有的水分。水分的存在还会直接影响一些高能燃料的燃烧性能,因而在生产、贮存和使用中都必须监测水分。但是,痕量水分对化学反应的影响最重要的还是它在一些催化反应中的作用。

2. 水分对催化反应的影响

烯烃聚合反应是石油化工中合成纤维、合成塑料、合成橡胶的最重要反应,几乎所有的烯烃聚合反应的催化剂都十分忌怕水分。因此,像乙烯、丙烯、异丁烯、丁二烯、异戊二烯等重要的单体以及一些反应的溶剂,都必须严格地控制其水分含量。特别是在使用高效催化剂时,往往要求水分控制在百万分之五以下,不然将会过多地消耗昂贵的催化剂,同时也使产品质量下降。例如在顺丁橡胶生产中,过量的水分是橡胶质量下降及产生“挂胶”现象的一个主要因素。

在铂重整中,为保证催化剂活性,原料油中的水及氯必须平衡。多金属催化重整是提高汽油辛烷值的有效途径,使之不加或少加四乙基铅,减少其在大气中的污染。在此,循环气中水分含量要求控制在一个低而窄的范围内。如图1.1所示,重整循环气中含水在10—15 ppm时,催化剂寿命最长,液相损失最小。过多的水分会造成催化剂中氯化物损失,减少活性;另一方面,反应器中水分含量过低也会影响反应及催化剂寿命。

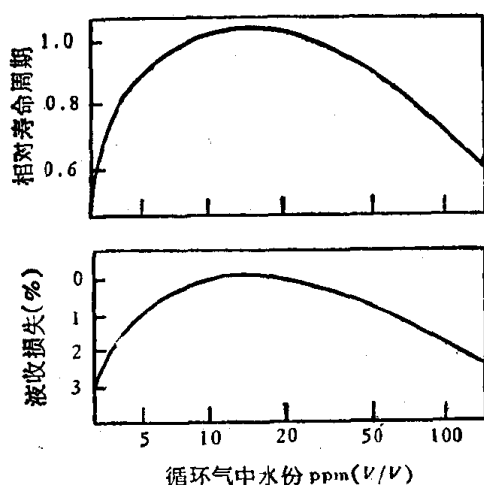


图 1.1 水分含量对催化重整的影响

在合成氨生产中,几种生产路线都要求定期地进行催化剂的再生还原。这种过程是按照还原气中的水分浓度来控制的,要求测定其中 $0.1\text{—}1\text{ 克/米}^3$ 的水分。

三聚氯氰是生产除草剂、农药、增白剂、防老剂及炸药等的重要原料,水分也是其聚合反应的有害杂质,影响催化剂的活性和聚合反应的转化率。

总之,上述这些催化反应是近代石油化工中起主导作用的一些反应,所以测定其中痕量水分的意义也就十分明确了。

三、防止水分冻结而堵塞管道

现代石油化工的一个主要方面是通过分离裂解气来取得合成的原料,一般多用冷冻分离的技术。随着温度的降低,水分就会冻结而堵塞管道,造成工艺困难和不安全因素。因此必须严格地控制和监测待分离气体中的水分,以保证管道的畅通。例如从石脑油中用 -160°C 的深冷分离技术提取乙烯时,气体中水分不得大于百万分之一。而在烯烃加氢制苯工艺中,用 -190°C 的深冷分离技术制取纯氢时,其中的水分则要求在千万分之二以下。虽然要求苛刻,但却是十分必要的。

还有一些情况是由于生成水合物而堵塞管路的。例如在生产和使用硫化氢时,水分的存在会生成水合物 $\text{H}_2\text{S} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 在稍高的压力下,即使是常温也会造成管路的堵塞。

四、保证电气系统的绝缘性能

在高压和超高压的输电系统中,电气开关必须浸没在稳定性强和绝缘性好的介质(如六氟化硫等)中。此外,为了保证变压器油和电容器介质(如三氯联苯、五氯联苯、偏苯三酸三辛酯、连苯三甲酸、二乙酯等)的绝缘性能,提高其击穿电压,都需要进行痕量水分分析和控制。蒸发冷却的高效电机,其冷却介质(如氟里昂 113 等)中的痕量水也是必须加以监测和控制的关键性指标。所以为了发展动力工业,痕量水分的分析愈来愈显示出其重要性。

五、系统的安全检漏

在原子能反应堆及核电站中,往往要测定冷却介质(如氨、二氧化碳等)中的痕量水,这是一种为保证安全的检漏方法。如果加热水蒸气管道有泄漏之处,则将通过冷却介质传

到反应堆(如钠堆)中,其后果是不堪设想的。在国外就发生过此类核反应堆爆炸事故。因此,要求尽可能准确而快速地测出传热介质中的水蒸气浓度。

六、在科研和生产上的其他作用

长期保存蛋白质和微生物样品的赋形剂及一些培养基,如淀粉、明胶等,必须控制适量的水分;此外如液晶、胰岛素、叶绿素等很多重要样品中水分都与其构象有关,因而在很大程度上影响甚至决定了其功能。

化学试剂、各种气体的生产和使用都要考虑其中的水分。如氢、氦、氮等气体中痕量水分与大规模集成电路的质量有关;气体中的水分和杂质也直接影响到一些气体激光器的性能和一些充气灯泡的寿命。在等离子体冶金和粉末冶金中,也要求测定保护性气体及还原性气体中的痕量水分。

从以上列举的六个方面,我们可以清楚地看到痕量水分分析是一个涉及面极为广泛的分析课题,是直接为近代的石油化工、原子能、电力、电子工业、宇航、国防工业以及科学研究的。这在石油化工领域中表现得尤为突出。表 1.2 是一个石油化工企业中痕量水分分析的状况。实际上,在几乎所有的化学工业和与化学有关的研究中都涉及到痕量水分的分析。正是由于这种广泛的需要和技术上的苛刻要求,多年来,特别是近十余年来,各种痕量水分的分析方法才得以较快地发展。

§ 2 水的基本性质及痕量水分的分析方法

§ 2.1 水的基本性质

水虽然是地球上和生命体中最丰富的物质,但人们对它的一些显著特点却了解得不够,而水的物理性质和化学性质

是所有水分分析方法的基础。

表 1.2 某石油化工企业中痕量水分析的现状

装 置	样 品	水分测定范围	现用方法
铂重整	重整原料油	<30ppm	库仑滴定费休法
聚乙烯合成	氮气 氢气、乙烯 丙烯、裂解气	露点-40℃ } <1ppm	压电石英振荡 法, 电容法和 电解法
聚丙烯合成	氮气、汽油、 丙烯	} <10ppm	电解法、 费休法
苯酚、丙酮 生产	苯 丙酮	<300ppm ~0.2%	费休法 色谱法
顺丁橡胶的 合成	丁二烯、抽 余油、丁油、 异丁烯 氢气 甲醇、DMF、氯 仿、吡啶、糠醛	} <20ppm -35℃露点 } ~100ppm	} 色谱法 露点法 } 费休法
制苯	氢气	<0.2ppm	—
合成氨	催化剂再生、 液氨	~1克/米	吸收称重法、蒸发 +酸碱滴定
表面活性剂	苯	<30ppm	色谱法

水的许多性质和根据它较小的分子量所预期的性质相比较有显著的差异。水在常温,常压下是液态,是最为通用的溶剂。由于具有高的介电常数而成为离子化溶剂,对于酸碱平衡可贡献 14 个 pH 单位,可以参与超过 2 伏的氧化还原反应。水分子是一非线性分子(如图 1.2),氧原子的 $2s$, $2p_x$, $2p_y$ 和 $2p_z$ 四个原子轨道呈 sp^3 杂化,其中两个未占用电子对,对成键轨道起排斥和压缩作用,致使 H—O—H 的键角不

是 $109^{\circ}28'$, 而是 $104^{\circ}45'$, O—H 的键长为 $0.95 \text{ \AA}$, 表 1.3 给出水的基本物理性质。

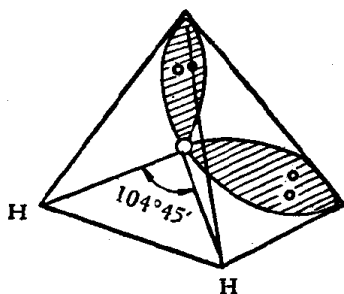


图 1.2 水分子的结构

从分析水分含量来考虑, 都是把水看做是“游离水”, 即未被化学作用力或相对强的物理作用力结合到其他分子上的水分。这种游离的水分或是很弱地被吸附, 或是靠近其他固体表面。水在溶液中并不与其他分子强烈地结合或自身缔合。但实际上, 除非是在气相中或是在非极性溶剂中, 水都不是以单个分子的形式存在, 而是以二聚体、三聚体或高聚物(H_2O)_n的形式存在的。

在含痕量水分的固体物质中, 根据物质分子与水分子作用力的性质及大小, 其所含水分可分为湿分、吸着水分及化合水分三种(见表 1.4 及图 1.3)。湿分通常指简单机械地附着在固体表面的水分; 吸着水分系指与样品吸附性有关的被吸附的水分; 化合水分(如结晶水)则属于水—物质间化合物的组成。在液态的情况下, 有时也存在着游离水, 这往往是由于超过了样品的饱和水溶解度时使水呈悬浮状态。

§ 2.2 痕量水分的分析方法

如上所述, 痕量水分分析在生产和科研上有十分重要的作用。但总的来说痕量水分分析还是困难的和比较薄弱的分析