

气体净化资料 (十一)

壳牌公司分析方法

(天然气净化脱硫部份)

四川省石油管理局天然气研究所

一九七九年三月

壳牌分析方法系列 (SMS)

目 录

CT6—4	水的密度表	(1)
CT7—4	水的蒸汽压表	(4)
51—4	固体和液体中水份的测定 (费休试剂法)	(9)
177—7	有机液体中的硫化氢、元素硫和硫醇的测定 (电位滴定)	(18)
217—7	气体中的硫化氢、硫醇和羰基硫化物的测定 (电位滴定)	(25)
304—5	水溶液中的硫化物和硫醇的测定 (电位滴定)	(30)
380—3	气体和低沸点液体的取样方法	(34)
AMS—589	管道气中SO ₂ 和SO ₃ 的测定 (吸收—滴定法)	(44)
AMS600—1	水溶液中痕量总无机硫的测定 (湿式还原—微库仑法)	(50)
AMS600—1	附录	(53)
1316/55	气体密度与比重的测定 (逸出法)	(55)
1318—2	工业硫化氢气体中的硫化氢和二氧化碳的测定 (吸收法)	(60)
1322—77	气体混合物中酸性气体、氧和一氧化碳的测定 (奥氏吸收法)	(63)
1327—2	二异丙醇胺或二乙醇胺溶液起泡趋势的测定	(68)
1345/55	测定气体体积的真空玻璃瓶法	(69)
1347—3	液体密度的测定 (Reischauer比重瓶法)	(73)
1350—2	电位滴定仪电极系统和滴定计的制备和维修	(77)
1365—4	有机物质中氮的测定 (基耶达测氮法)	(84)
1381—57T	含H ₂ S的水中铵的测定	(88)
1383—2	在硫化物存在下痕量氰化物的测定 (比色法)	(90)
1520—1	气体中硫化氢和二氧化硫的测定 (过氧化氢法)	(96)
1522—2	气体中痕量硫化氢及硫醇的测定 (带微库仑检测器的气相色谱法)	(101)
1608—2	萨菲诺溶液中水的测定 (蒸馏法)	(106)
1615/57—T	由二乙醇胺溶液所得残渣中总残渣和铁铜含量的测定	(107)
1616/57—T	二乙醇胺贫液和富液的控制分析方法	(109)
1619—4	气体和水溶液中微量胺的测定 (酚—次氯酸盐比色法)	(114)
1660—3	有机液体中痕量总硫的测定 (wickbold 氢氧焰燃烧法)	(119)
1718—2	气体混合物组分的测定 (一般的体积色谱法)	(124)
1720—4	气体中硫化氢的测定 (钼兰法)	(132)
1727—11	气体中高含量硫化氢的测定 (电位滴定)	(137)

1735—1	气体混合物中的O ₂ 、Ar、N ₂ 、Co、CH ₄ 的测定(热导检测的气相色谱法)	(140)
1736—2	气体混合物中低浓度氢的测定(热导检测的气相色谱法)	(143)
1742—1	气体中痕量二氧化碳的测定(酸量滴定法)	(145)
1747—1	不含空气的二氧化碳的制备(蒸馏法)	(147)
1770—3	水溶液中硫酸盐的测定(浊度滴定法)	(146)
1771—2	水溶液中少量硫酸盐的测定(Thorin滴定法)	(153)
1778—1	对气体混合物中乙烯、乙烷和二氧化碳的测定(热导检测的气相色谱法)	(158)
1807—4	有机物质中硫含量的测定(烧瓶燃烧法)	(161)
1812—3	二乙醇胺和二乙醇胺的测定(高碘酸法)	(164)
1842—1	气体化合物中H ₂ 、N ₂ +O ₂ 、CO和CH ₄ 的测定(根据JANAK带有体积检测的气相色谱法)	(167)
1845—2	胺类的表现化合量的测定	(171)
1897—74	气体和有机液体中总硫量的测定(氧化—微库仑法)	(172)
1967—1	在二乙醇胺或三乙醇胺中单乙醇胺的测定(水杨醛铜法)	(178)
1971—1	在氢和富氢气体中总硫量的测定(加氢滴定法)	(181)
2067—2	气体中环丁砜蒸气(痕量)的测定	(184)
2079—2	三乙醇胺的测定	(188)
2191—77	测定在环丁砜中的环丁烯砜—2和异丙基环丁砜基醚(热导检测的气相色谱法)	(190)
2199—2	在气体中低浓度硫醇的测定(比色法)	(193)
2234—2	在二异丙醇胺或二异醇胺贫液中的氨基甲酸酯和碳酸盐的测定(重量法)	(198)
2235—3	二异丙醇胺或二乙醇胺贫液中的总砷量和包含在唑烷酮和酰胺中的砷的测定(氧弹—电位滴定法)	(200)
2236—1	二异丙醇胺或二乙醇胺贫液中的可再生游离砷和实际总砷量的测定(电位滴定法)	(203)
2239—1A	水溶液中溶解和束缚的二氧化碳和硫化氢的测定(热导检测的气相色谱法)	(206)
2242—2	环丁砜热稳定性的测定(二氧化硫析出试验)	(211)
2253—1	在气体净化溶液中测定硫氰酸	(213)
2254—1A	气体中的二氧化碳、羰基硫和硫化氢的测定(热导检测的气相色谱法)	(215)
2255—2	永久性气体中低浓度二氧化碳和羰基硫的测定(带有火焰离子化检测的气相色谱法)	(218)
2336—76	单个硫化合物的测定(微库仑检测的气相色谱法)	(222)
5000—1	气相色谱操作规程(一般知识和基本规程)	(229)
附录	A—E	(261)

水的密度表

1. 适用范围

这两张表⁽¹⁾列出在 0 和 100℃ 之间以克/毫升表示水的密度值。

2. 表的依据

表 1 列出的数值适用于 0 至 42℃ 的范围，这些数值是根据 chappuis⁽²⁾的工作，并由 Tilton 和 Taylor⁽³⁾作了统计学核算，而表 I 是由 Thiesen⁽⁴⁾计算的数值适用于 40 至 100℃ 的范围。这些数值适合于现行的毫升定义，即 1 毫升等于 1 厘米³⁽⁵⁾，为此这些值又乘以 $1/1.000028$

(1) 1948 年出版，1952，1958 和 1973 年修订。

(2) chappuis，国际度量衡管理局的工作和记录，13, D39 (1907)。

(3) Tilton 和 Taylor，国家标准局，研究报告 971，NBS J Res 18, 213 (1937)。

(4) Thiesen，物理——技术国家学院科学学报，4, 30 (1904)。

(5) 度量衡一般会议 (1964)。

表 1 水的密度 克/毫升 0~42℃

温度℃		0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
0	0.999	84	85	85	86	87	87	88	88	89	89
1		90	90	91	91	92	92	93	93	93	94
2		94	94	95	95	95	95	96	96	96	96
3		96	97	97	97	97	97	97	97	97	97
4		97	97	97	97	97	97	97	97	97	97
5		96	96	96	96	96	95	95	95	95	94
6		94	94	93	93	93	92	92	91	91	91
7		90	90	89	89	88	88	87	87	86	86
8		85	84	84	83	82	82	81	80	80	79
9		78	77	77	76	75	74	73	73	72	71
10		70	69	68	67	66	65	65	64	63	62
11		61	60	59	57	56	55	54	53	52	51
12		50	49	48	46	45	44	43	42	40	39
13		38	37	35	34	33	31	30	29	27	26
14		25	23	22	20	19	17	16	15	13	12
15		10	09	07	05	04	02	01	*99	*98	*96
16	0.998	94	93	91	89	88	86	84	83	81	79

续

温度℃		0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
17		78	76	74	72	71	69	67	65	63	62
18		60	58	56	54	52	50	48	46	45	43
19		41	39	37	35	33	31	29	27	25	23
20		21	19	16	14	12	10	08	06	04	02
21	0.997	99	97	95	93	91	88	86	84	82	80
22		77	75	73	70	68	66	63	61	59	56
23		54	52	49	47	44	42	40	37	35	32
24		30	27	25	22	20	17	15	12	10	07
25		05	02	00	*97	*94	*92	*89	*87	*84	*81
26	0.996	79	76	73	71	68	65	63	60	57	54
27		52	49	46	43	41	38	35	32	29	26
28		24	21	18	15	12	09	06	04	01	*98
29	0.995	95	92	89	86	83	80	77	74	71	68
30		65	62	59	56	53	50	47	44	41	38
31		34	31	28	25	22	19	16	12	09	06
32		03	00	*97	*93	*90	*87	*84	*80	*77	*74
33	0.994	71	67	64	61	58	54	51	48	44	41
34		38	34	31	27	24	21	17	14	10	07
35		04	00	*97	*93	*90	*86	*83	*79	*76	*72
36	0.993	69	65	62	58	55	51	48	44	40	37
37		33	30	26	22	19	15	12	08	04	01
38	0.992	97	93	90	86	82	78	75	71	67	64
39		60	56	52	49	45	41	37	33	30	26
40		22	18	14	10	07	03	99	95	91	87
41	0.991	83	79	76	72	68	64	60	56	52	48
42		44									

表2 水的密度 克/毫升 40~100℃

温度℃	密度克/毫升	温度℃	密度克/毫升	温度℃	密度克/毫升
40	0.99222	60	0.98321	80	0.97180
41	0.99183	61	0.98269	81	0.97118
42	0.99144	62	0.98217	82	0.97055
43	0.99104	63	0.98164	83	0.96991
44	0.99063	64	0.98111	84	0.96927
45	0.99021	65	0.98057	85	0.96862
46	0.98980	66	0.98002	86	0.96797
47	0.98937	67	0.97947	87	0.96732
48	0.98893	68	0.97891	88	0.96665
49	0.98849	69	0.97835	89	0.96599
50	0.98804	70	0.97778	90	0.96532
51	0.98759	71	0.97721	91	0.96464
52	0.98713	72	0.97663	92	0.96396
53	0.98666	73	0.97604	93	0.96328
54	0.98618	74	0.97545	94	0.96259
55	0.98570	75	0.97486	95	0.96189
56	0.98522	76	0.97426	96	0.96119
57	0.98472	77	0.97365	97	0.96049
58	0.98423	78	0.97304	98	0.95978
59	0.98372	79	0.97242	99	0.95907
				100	0.95835

(王正东译 庞名立校)

水的蒸汽压表

1. 引言

本表是温度为0~100℃，以千帕，毫巴和毫米汞柱表示的水的蒸汽压。

2. 数据来源

本表的数据是以国际判定表发表的数据为根据，蒸汽压以毫米汞柱表示。现已加入换算为千帕和毫巴的数据。

3. 应用

3.1 表1中假定仅当液体与它本身的蒸汽处于平衡状态时，给出各个温度下水的蒸汽压。最通常使用的范围为15到30℃，列出了每0.1℃的蒸汽压，事实上用内插法时就不必要了。

3.2 如果液体与空气相接触时，列出的数值必须用下列公式之一所作的校正计算来增大：

对于温度为0~40℃：校正值 = $0.01p(0.0775 - 0.000313t)$

对于温度为40~100℃：校正值 = $0.01p(0.0652 - 0.0000875t)$

式中：

p = 表1中的蒸汽压

t = 温度，℃。

注1：1毫米汞柱 = 0.133322千帕 = 1.33322毫巴。

表1 水的蒸汽压

温度 ℃	蒸 汽 压			温度 ℃	蒸 汽 压		
	千 帕	毫 巴	毫米汞柱		千 帕	毫 巴	毫米汞柱
0	0.610	6.10	4.58	10	1.228	12.28	9.21
1	0.657	6.57	4.93	11	1.312	13.12	9.84
2	0.706	7.06	5.29	12	1.402	14.02	10.52
3	0.758	7.58	5.69	13	1.497	14.97	11.23
4	0.813	8.13	6.10	14	1.598	15.98	11.99
5	0.872	8.72	6.54	15.0	1.705	17.05	12.79
6	0.935	9.35	7.01	15.1	1.716	17.16	12.87
7	1.002	10.02	7.51	15.2	1.727	17.27	12.95
8	1.073	10.73	8.05	15.3	1.738	17.38	13.04
9	1.148	11.48	8.61	15.4	1.749	17.49	13.12

续2

温度 ℃	蒸 汽 压			温度 ℃	蒸 汽 压		
	千 帕	毫 巴	毫米汞柱		千 帕	毫 巴	毫米汞柱
15.5	1.761	17.61	13.21	18.5	2.129	21.29	15.97
15.6	1.772	17.72	13.29	18.6	2.143	21.43	16.07
15.7	1.783	17.83	13.38	18.7	2.156	21.56	16.17
15.8	1.795	17.95	13.46	18.8	2.169	21.69	16.27
15.9	1.806	18.06	13.55	18.9	2.183	21.83	16.37
16.0	1.818	18.18	13.63	19.0	2.197	21.97	16.48
16.1	1.829	18.29	13.72	19.1	2.211	22.11	16.58
16.2	1.840	18.40	13.81	19.2	2.224	22.24	16.68
16.3	1.853	18.53	13.90	19.3	2.238	22.38	16.79
16.4	1.865	18.65	13.99	19.4	2.252	22.52	16.89
16.5	1.877	18.77	14.08	19.5	2.266	22.66	17.00
16.6	1.889	18.89	14.17	19.6	2.280	22.80	17.10
16.7	1.901	19.01	14.26	19.7	2.295	22.95	17.21
16.8	1.913	19.13	14.35	19.8	2.309	23.09	17.32
16.9	1.925	19.25	14.44	19.9	2.323	23.23	17.43
17.0	1.937	19.37	14.53	20.0	2.338	23.38	17.54
17.1	1.949	19.49	14.62	20.1	2.352	23.52	17.64
17.2	1.962	19.62	14.71	20.2	2.367	23.67	17.75
17.3	1.974	19.74	14.81	20.3	2.381	23.81	17.86
17.4	1.987	19.87	14.90	20.4	2.396	23.96	17.97
17.5	1.999	19.99	15.00	20.5	2.411	24.11	18.08
17.6	2.012	20.12	15.09	20.6	2.426	24.26	18.20
17.7	2.025	20.25	15.19	20.7	2.441	24.41	18.31
17.8	2.038	20.38	15.28	20.8	2.456	24.56	18.42
17.9	2.050	20.50	15.38	20.9	2.471	24.71	18.54
18.0	2.063	20.63	15.48	21.0	2.486	24.86	18.65
18.1	2.076	20.76	15.58	21.1	2.502	25.02	18.76
18.2	2.089	20.89	15.67	21.2	2.517	25.17	18.88
18.3	2.103	21.03	15.77	21.3	2.532	25.32	19.00
18.4	2.116	21.16	15.87	21.4	2.548	25.48	19.11

续3

温度 ℃	蒸 汽 压			温度 ℃	蒸 汽 压		
	千 帕	毫 巴	毫米汞柱		千 帕	毫 巴	毫米汞柱
21.5	2.564	25.64	19.23	24.5	3.074	30.74	23.06
21.6	2.580	25.80	19.35	24.6	3.093	30.93	23.20
21.7	2.596	25.96	19.47	24.7	3.111	31.11	23.34
21.8	2.611	26.11	19.59	24.8	3.130	31.30	23.48
21.9	2.627	26.27	19.71	24.9	3.149	31.49	23.62
22.0	2.643	26.43	19.83	25.0	3.167	31.67	23.76
22.1	2.659	26.59	19.95	25.1	3.186	31.86	23.90
22.2	2.676	26.76	20.07	25.2	3.205	32.05	24.04
22.3	2.692	26.92	20.19	25.3	3.224	32.24	24.18
22.4	2.709	27.09	20.32	25.4	3.243	32.43	24.33
22.5	2.725	27.25	20.44	25.5	3.263	32.63	24.47
22.6	2.742	27.42	20.56	25.6	3.282	32.82	24.62
22.7	2.758	27.58	20.69	25.7	3.302	33.02	24.76
22.8	2.775	27.75	20.82	25.8	3.321	33.21	24.91
22.9	2.792	27.92	20.94	25.9	3.341	33.41	25.06
23.0	2.809	28.09	21.07	26.0	3.361	33.61	25.21
23.1	2.826	28.26	21.20	26.1	3.381	33.81	25.36
23.2	2.843	28.43	21.32	26.2	3.401	34.01	25.51
23.3	2.860	28.60	21.45	26.3	3.421	34.21	25.66
23.4	2.877	28.77	21.58	26.4	3.441	34.41	25.81
23.5	2.895	28.95	21.71	26.5	3.462	34.62	25.96
23.6	2.912	29.12	21.84	26.6	3.482	34.82	26.12
23.7	2.930	29.30	21.98	26.7	3.503	35.03	26.27
23.8	2.948	29.48	22.11	26.8	3.523	35.23	26.43
23.9	2.965	29.65	22.24	26.9	3.544	35.44	26.58
24.0	2.983	29.83	22.38	27.0	3.565	35.65	26.74
24.1	3.001	30.01	22.51	27.1	3.586	35.86	26.90
24.2	3.019	30.19	22.65	27.2	3.607	36.07	27.06
24.3	3.038	30.38	22.78	27.3	3.628	36.28	27.21
24.4	3.056	30.56	22.92	27.4	3.650	36.50	27.37

续4

温度 ℃	蒸 汽 压			温度 ℃	蒸 汽 压		
	千 帕	毫 巴	毫米汞柱		千 帕	毫 巴	毫米汞柱
27.5	3.671	36.71	27.54	35	5.623	56.23	42.18
27.6	3.692	36.92	27.70	36	5.941	59.41	44.56
27.7	3.714	37.14	27.86	37	6.275	62.75	47.07
27.8	3.736	37.36	28.02	38	6.625	66.25	49.69
27.9	3.758	37.58	28.18	39	6.992	69.92	52.44
28.0	3.780	37.80	28.35	40	7.376	73.76	55.32
28.1	3.802	38.02	28.51	41	7.778	77.78	58.34
28.2	3.824	38.24	28.68	42	8.199	81.99	61.50
28.3	3.846	38.46	28.85	43	8.639	86.39	64.80
28.4	3.868	38.68	29.02	44	9.101	91.01	68.26
28.5	3.891	38.91	29.18	45	9.583	95.83	71.88
28.6	3.913	39.13	29.35	46	10.086	100.86	75.65
28.7	3.936	39.36	29.53	47	10.612	106.12	79.60
28.8	3.959	39.59	29.70	48	11.160	111.60	83.71
28.9	3.982	39.82	29.87	49	11.735	117.35	88.02
29.0	4.005	40.05	30.04	50	12.334	123.34	92.51
29.1	4.029	40.29	30.22	51	12.959	129.59	97.20
29.2	4.052	40.52	30.39	52	13.611	136.11	102.09
29.3	4.075	40.75	30.57	53	14.292	142.92	107.20
29.4	4.099	40.99	30.75	54	15.000	150.00	112.51
29.5	4.123	41.23	30.92	55	15.737	157.37	118.04
29.6	4.147	41.47	31.10	56	16.505	165.05	123.80
29.7	4.170	41.70	31.28	57	17.308	173.08	129.82
29.8	4.194	41.94	31.46	58	18.142	181.42	136.08
29.9	4.219	42.19	31.64	59	19.012	190.12	142.60
30.0	4.243	42.43	31.82	60	19.916	199.16	149.38
31	4.492	44.92	33.70	61	20.856	208.56	156.43
32	4.755	47.55	35.66	62	21.834	218.34	163.77
33	5.030	50.30	37.73	63	22.849	228.49	171.38
34	5.319	53.19	39.90	64	23.906	239.06	179.31

续 5

温度 ℃	蒸 汽 压			温度 ℃	蒸 汽 压		
	千 帕	毫 巴	毫米汞柱		千 帕	毫 巴	毫米汞柱
65	25.003	250.03	187.54	85	57.81	578.1	433.6
66	26.143	261.43	196.09	86	60.11	601.1	450.9
67	27.326	273.26	204.96	87	62.49	624.9	468.7
68	28.554	285.54	214.17	88	64.94	649.4	487.1
69	29.828	298.28	223.73	89	67.47	674.7	506.1
70	31.16	311.6	233.7	90	70.095	700.95	525.76
71	32.52	325.2	243.9	91	72.801	728.01	546.05
72	33.94	339.4	254.6	92	75.592	755.92	566.99
73	35.42	354.2	265.7	93	78.473	784.73	588.60
74	36.96	369.6	277.2	94	81.447	814.47	610.90
75	38.54	385.4	289.1	95	84.513	845.13	633.90
76	40.18	401.8	301.4	96	87.675	876.75	657.62
77	41.88	418.8	314.1	97	90.935	909.35	682.07
78	43.64	436.4	327.3	98	94.295	942.95	707.27
79	45.46	454.6	341.0	99	97.757	977.57	733.24
80	47.34	473.4	355.1	100	101.325	1013.25	760.00
81	49.29	492.9	369.7	101	105.001	1050.01	787.57
82	51.32	513.2	384.9				
83	53.41	534.1	400.6				
84	55.57	555.7	416.8				

(郑晓云译 庞名立校)

固体和液体中水份的测定

(费休试剂法)

1. 适用范围

本法叙述与费休试剂不起作用的液体和固体中水含量为5毫克/公斤以上时的测定步骤。为分析能与费休试剂起反应的，含有干扰化合物的各种物质，或由于其它原因需要改进标准步骤，则本步骤的变动详见附录。

注1：关于干扰化合物的补充资料见ASTME203

2. 方法摘要

用一种适当的溶剂（通常是吡啶在甘醇中的溶液）与样品混合，该溶剂借助于电势终点鉴定仪予先用费休试剂滴定至终点。混合物用费休试剂滴定，并计算样品的水含量。

3. 仪器

3.1. 电势终点鉴定仪，其灵敏度为与滴定装置（第3.2节）相结合时，当在滴定终点时加入0.05毫升费休试剂，应出现明显的偏转。为了准确测定少量水份，推荐一种仪器，该仪器将一种在3和10微安之间的稳定的极化电流供给电极，测定两个电极之间的电位至少在500毫伏的范围内，准确度为10毫伏或更高。在其它情况下，使用装有可变直流电源和微安计的简单装置（如ASTMD1744所述）是合适的。

注2：适宜的终点鉴定器是能提供极化电流的E520型PH毫伏计，由瑞士Metrohm公司制造。

3.2. 滴定装置，主要由装有铂电极、滴定管和搅拌器的滴定器组成。仪器的结构必须能使滴定器，滴定管和试剂瓶排除大气中的水份。为测定少量水份，滴定器必须有一个能允许滴定200毫升的液体的容量。符合这种要求的仪器示于图1，它由下列部份组成：

3.2.1. 滴定器，容量为400毫升。

3.2.2. 铂电极，熔接在玻璃管内小的片状形式电极。

3.2.3. 虹吸管，带有从容器中排除液体的活塞。用密封环将其安装在滴定器的磨口套管中。

3.2.4. 干燥管，滴定器用，底部装有一个烧结玻璃过滤器。

3.2.5. 滴定管，棕色玻璃，容量为10和20（或25）毫升，例如带聚四氟乙烯活塞的活塞型滴定管。

3.2.6. 试剂瓶，棕色玻璃，500或1000毫升，与滴定管连接。

3.2.7. 干燥管，试剂瓶用。

3.2.8. 磁性搅拌器，带有涂聚四氟乙烯的长40毫米的搅拌棒。

3.3. 称量吸移管，Lunge-Rey型。

3.4. 精密注射器，10和50微升。

注3：适宜的注射器是由Hamilton公司制造的701-N型和705-N型注射器。

4. 试剂

4.1. 费休试剂，相当于每毫升约5毫克水（ $F = 5$ ），含有作为稀释剂的乙二醇—甲醚

(METHYL "oxitol")。不能用其它稀释剂。按5.2.节标定。

注4：此试剂是工业上采用的，如英格兰BDH化学品公司生产的，名为改进费休试剂，目录号19186。

4.2. 费休试剂，相当于每毫升约有1毫克水 ($F = 1$)，用无水乙二醇一甲醚稀释 $F = 5$ 的费休试剂制备，按第5.1.节标定。

注5：稀释 $F = 5$ 费休试剂的简便方法如下：

将适量的乙二醇一甲醚倒入带塞的量筒中，加入 $F = 5$ 的卡尔费休试剂直到由于少量过量碘的存在使溶液变为棕色为止。读出总体积数，并补加等于该体积四分之一量的 $F = 5$ 费休试剂。

4.3. 标准水溶液，每毫升甲醇中含有约1毫克水，按第8节测定分析纯甲醇中的水含量，计算，并加入所需量的蒸馏水，按第8节与 $F = 1$ 费休试剂相对照的方法标定溶液。

4.4. 溶剂，将一份体积的无水吡啶与四份体积的无水乙二醇混合，见注9。

注6：如果乙二醇和吡啶中的水含量超过0.1% (质量)，可蒸馏出约5%加以干燥，如通过一个400毫米长的装有玻璃毛的柱。使用余下的95%。如第4.5.节所述，将此溶液置于一个带装有干燥剂的干燥管的塞好的瓶中冷却。

注7：如果被分析的是烃类，如不溶于甘醇一吡啶溶剂的润滑油、废油等，应该使用下列溶剂：

- 6 体积氯仿
- 2 体积吡啶
- 2 体积乙二醇

注8：注意，注意氯仿及其蒸汽是有毒的，要避免吸入蒸汽，防止与皮肤和眼睛接触。要在通风橱中或在通风良好的地方操作。极限值为50毫升/米³。

注9：注意吡啶具有高毒性，防止与皮肤和眼睛接触。避免吸入蒸汽。要在通风橱或在通风良好的地方操作。极限值为5毫升/米³。

4.5. 干燥剂，能将空气干燥至水含量低于30毫克/米³，如Drierite或Sikkon Blau (无水硫酸钙)

4.6. 盐酸一硝酸混合物，将浓试剂以相同体积混合。

4.7. 丙酮

4.8. 二乙醚

5. 标定

5.1. $F = 1$ 费休试剂

按第8节所述，但是不用样品，而是按下列方法准确地加入已知量的蒸馏水：将10微升的注射器装满蒸馏水，调整活塞至8微升的刻线。用滤纸擦干针头，把针头插入溶剂中并注入水。将水体积乘以水在室温下的密度 (见SMSCT-6)。算出以毫克水/毫升试剂来表示的当量因素 F 。

5.2. $F = 5$ 费休试剂

按第8节所述，但准确地加入已知量的约为40毫克的蒸馏水来代替样品。用称量吸移管或按第5.1.节所述的方法用50微升注射器以体积计算加水，算出以毫克水/毫升试剂来表示的当量因素 F 。

6. 取样

必须防止取样时物质中的水含量发生变化。在分析含水量低的物质时由此造成的误差特别明显。在分析易吸水的物质 (如无水乙醇) 时，将样品移至滴定器的过程中应尽量减少与

空气接触，如果可能应尽量避免用中间样品容器。

当分析固体物质时，充分碾碎试样，并使试样均匀。

7. 仪器的准备

7.1. 先用丙酮将滴定器洗净，接着用乙醚彻底地冲洗。滴定器中不能留下一点残余丙酮，因为丙酮会干扰滴定。用抽吸法干燥。

7.2. 将电极在温热的1:1的盐酸和硝酸混合物中浸泡一分钟，用水冲洗，接着用丙酮，最后用乙醚冲洗。让它蒸发干燥，并将电极置于原位。只有必要时，例如当指示变得不灵敏时才需要重新清洗电极。

7.3. 如图1安装好仪器，将铂电极与电势终点检测器连接。

8. 操作步骤

8.1. 将足以淹没电极的一定量的溶剂倒入滴定器，溶剂至少要等于样品体积，尽快塞上瓶子。

注10: 要避免在滴定容器中生成附在液面以上的容器内壁的液膜或液滴，因为这样会过份延长下面所述的干燥步骤。

8.2. 开始搅拌，并加入费休试剂直到将接近终点。搅拌5分钟以便从气相中吸收全部水分。如果样品中的水含量超过0.01%（质量），则用F = 5 费休试剂由20（或25）毫升滴定管滴定；对较低浓度来说，则用F = 1 费休试剂由10毫升滴定管滴定。当鉴定器显示明显偏转时表明已达到终点，该偏转至少在30秒钟内保持适当的稳定。不计这段时间内所用的费休试剂的体积，在达到滴定终点后鉴定器的读数也应保持大致的稳定，这表明仪器是干的，而且没有渗漏。

8.3. 对水含量超过0.01%（质量）的样品，向容器中准确地加入已知量的含水10至100毫克的样品，对较低的浓度来说，应加入含水0.5至10毫克的样品。用称量吸移管，或对大的量，用（校正过的）吸移管吸移液体。样品量不能超过100毫升。按8.2节，用相同的费休试剂滴定至相同的终点，并用相同的搅拌速度搅拌。

注11: 如果水从样品中难以解吸，那么只能慢慢到达滴定终点。最好是采用反滴定法。为此将样品与溶剂混合，加入过量的费休试剂，搅拌混合物2至15分钟，再用标准水溶液反滴定。

注12: 为准确测定在酮类和有机酸中的水，可将滴定容器浸于冰水中使反应混合物冷却至0℃。

8.4. 如果加入的样品是以体积计算的，则需测定样品的密度。

9. 计算和报告

9.1. 用下式计算样品中水含量的质量百分数：

$$\text{水, \% (质量)} = \frac{V \times F}{10m}$$

式中: V = 所用费休试剂的体积, 毫升,

F = 费休试剂的当量因素, 毫克/毫升,

m = 样品的质量, 克 (如果所用样品是以体积毫升计算的, 则应乘以每毫升所含克数表示的密度)

如果水含量必须用每公斤的毫克数来表示, 则将以质量百分数表示的水含量乘以10,000,

9.2. 报告以质量百分数或每公斤的毫克数表示的水含量, 注明: “根据SMS51—4”

10. 精密度

下列数据可用来判断所得数据的可接受性(95%的概率)

10.1.同一操作者用同一仪器得两个结果之差不能大于下列数值:

重复性

用F = 5 试剂: 0.35毫克

用F = 1 试剂: 0.07毫克

10.2.每两次试验所得结果之差不能超过下列数值:

复现性

用F = 5 试剂 0.65毫克

用F = 1 试剂 0.13毫克

附 录

述

附录叙述对上述步骤即在分析与费休试剂起反应的,含有干扰化合物的或由于其它理由需要改进标准步骤时的变动情况。

附录A: 二氯乙烷

A 1. 方法摘要

二氯乙烷样品中可能含有二氯化铁杂质。由于三价铁离子干扰费休滴定,可加入8-羟基喹啉溶液来络合这种离子。

A 2. 试剂

除第四节所述的试剂外,尚需下列试剂:

8-羟基喹啉溶液,100克/升,加在第4节所述的乙二醇/吡啶混合物中。

A 3. 操作步骤

修改第8.1节如下:

向滴定容器中加入乙二醇/吡啶溶剂后,再加羟基喹啉溶液,加入量为对存在于被分析样品中的每毫克三价铁离子加0.25毫升。

附录B: 胺

B 1. 方法摘要

由于游离胺与费休试剂起反应,可加入无水乙酸,以便将游离胺转化为质子化的形式。

B 2. 试剂

除第十节所述的试剂外,尚需下列试剂:

乙酸,无水的,当按本法测定时,如果冰乙酸中的水含量大大超过0.1%(质量),则混合的酸量应略低于和全部存在的水起反应时理论上所需的乙酸酐量。在每升溶液中加入一滴硫酸(比重1.84克/毫升),混合均匀,并放置一天。加0.5%吡啶(见第4.4节注9),在使用前混合均匀。

B 3. 操作步骤

修改步骤如下:

第8.1节,倒入溶剂后再向滴定容器中加入等体积的无水乙酸。

第8.3节、慢慢加入样品，将滴定器浸入冰水中以冷却反应混合物。

在开始滴定前反应混合物的温度必须为30°C或略低。

附录C: “EPIKOTE” 树脂

C1. 方法摘要

将已知量的样品溶解在丁酮中，并稀释至一定的体积，用费休试剂滴定此溶液的等分试样，并对溶剂进行空白滴定。

C2. 试剂

除第4节所述的试剂外，尚需下列试剂：

丁酮，水含量低于0.1%（质量）

C3. 操作步骤

C3.1. 根据估计的水含量，称取1至10克样品，放入已称重的50毫升容量瓶中，溶解在少量丁酮中，并补充至刻度，重称容量瓶。

C3.2. 按第8节进行。按第8.3节所述的用吸移管加入25毫升样品溶液。

C3.3. 用同样方法作一空白滴定，但按8.3节所述，加入不含样品的丁酮。

C4. 计算

把9.1节的公式改写为下列形式：

$$\text{水, \% (质量)} = \frac{(100 \times d \times V_1 - V_2 \times M_2) F}{500 M_1 \times d}$$

式中：d = 丁酮在室温下的密度，克/毫升，可取作0.805克/毫升，

F = 费休试剂的当量因素，毫克/毫升，

V₁ = 用于样品滴定的费休试剂的体积，毫升，

V₂ = 用于空白滴定的费休试剂体积，毫升，

M₁ = 样品的质量，克，

M₂ = 样品瓶中的溶剂质量，克。

附录D: HEX

D1, 方法摘要、

用乙二醇/四氯化碳混合物抽提存在于样品中的水。取整份的抽提物用费休试剂滴定。对溶剂进行空白测定。这个抽提步骤是必要的，因为hex对费休试剂是不稳定的。

D2. 试剂

除第四节所述试剂外尚需如下试剂：

D2.1. 乙二醇、无水的。按注6的方法制备。

D2.2. 四氯化碳，无水的。用新鲜的烧过的氯化钙干燥并蒸馏上来。

注D1: 注意四氯化碳及其蒸汽有毒，避免吸入蒸汽，防止与皮肤和眼睛接触。要在通风橱中或在通风良好的地方进行。极限值为10毫升/米³。

D3 操作步骤

D3.1. 在一个250毫升带塞的分液漏斗中加入：

100毫升样品

25毫升乙二醇

50毫升四氯化碳。

D.3.2. 用机械方法或用手摇荡10分钟,使其分层排掉下层。如还有一些混浊,加10毫升四氯化碳再摇荡,然后排掉下层。

D3.3. 按第8节所述进行,准确地加入已知体积的乙二醇层5至20毫升,这根据样品的水含量而定。

D3.4. 用完全相同的方法作一不含样品的空白测定。

D4. 计算

把9.1节的公式改写如下:

$$\text{水, \% (质量)} = \frac{(V_1 - V_2) F}{10d \times V_3} \times \frac{V_4}{V_5}$$

式中: d = 样品的密度, 克/毫升, 准确至0.1克/毫升,

F = 费休试剂的当量因素, 毫克/毫升,

V_1 = 用于样品滴定的费休试剂体积, 毫升,

V_2 = 用于空白滴定的费休试剂体积, 毫升,

V_3 = 样品体积, 毫升, 即100毫升,

V_4 = 乙二醇的总体积, 毫升, 即25毫升,

V_5 = 用于滴定的乙二醇的整份的体积, 毫升。

附录E: 氢氟酸.

E1. 方法摘要

将已知量的费休试剂加到干的溶剂中去,在这种情况下,就是吡啶,再将样品加到此混合物中,直到出现少量过量的水,此过量的水用费休试剂滴定。

E2. 警告

氢氟酸及其溶液具有高毒性和高腐蚀性,避免吸入蒸汽,防止与皮肤和眼睛接触,要戴面罩和手套。皮肤接触后应立即用冷水冲洗,并经常给予医学上的注意。皮肤烧伤后一般在几个小时后才会感到疼痛。

E3. 仪器

除第3节所述的仪器外,尚需下列仪器:

E3.1 样品弹,莫涅尔合金制,有一个伐,容量28毫升,

E3.2. 银管,内径2毫米,外径3毫米,长150毫米,作为同样品弹的连接管。

E3.3. 热空气鼓风机。

E4. 试剂

除第4节所述试剂外尚需下列试剂:

吡啶,无水的,见注9。

E5. 操作步骤

用8.1节的吡啶作溶剂。按8.3节操作如下:

在容器中加入约5毫升费休试剂,称样品弹,将银管与样品弹连接,将酸慢慢地流入容器直至出现少量过量的水。加热滴定容器上面的部分银管,拆下样品弹,并再称重。用相同的费休试剂滴定至相同的终点,同时用与8.2.节相同的速度搅拌,记录所用试剂的总体积。

附录F: 含在馏出物中的硫醇和硫化氢