

中华人民共和国国家标准

GB/T 7376—2008

代替 GB/T 7376—1987、GB/T 7374—1987、GB/T 10670—1989

工业用氟代烷烃中微量水分的测定

Determination of micro - amounts of water
in industrial fluorinated alkane

2008-04-10 发布

2008-10-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准代替 GB/T 7376—1987《工业用氟代甲烷类中微量水分的测定 卡尔·费休法》、GB/T 7374—1987《工业用氟代甲烷类中微量水分的测定 重量法》、GB/T 10670—1989《工业用氟代甲烷类中微量水分的测定 电解法》。

本标准与 GB/T 7376—1987 相比主要变化如下：

- 本标准是对 GB/T 7376—1987、GB/T 7374—1987、GB/T 10670—1989 三个标准的整合修订，合并到 GB/T 7376 标准中；
- 本标准的名称由《工业用氟代甲烷类中微量水分的测定 卡尔·费休法》改为《工业用氟代烷烃中微量水分的测定》；
- 对“范围”一章做了相应修改(1987 年版的第 1 章,本版的第 4 章)；
- 增加了卡尔·费休法——库仑电量法(见 5.3)；
- 增加了电解法(见 5.4)。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会有机分会(SAC/TC 63/SC 2)归口。

本标准起草单位：鹰鹏化工有限公司。

本标准参加起草单位：浙江莹光化工有限公司。

本标准主要起草人：颜瑞康、扬星堂、胡德钧、谢汛友、王鸿莺、吴益民。

本标准所代替标准的版本发布情况为：

- GB/T 7376—1987；
- GB/T 7374—1987；
- GB/T 10670—1989。

工业用氟代烷烃中微量水分的测定

1 范围

本标准规定了工业用氟代烷烃中微量水分测定的试验方法：卡尔·费休法——容量法、卡尔·费休法——库仑电量法和电解法。电解法不适用于沸点相对较高的氟代烷烃。

本标准适用于工业用氟代烷烃中微量水分的测定。

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 6283—1986 化工产品中水分含量的测定 卡尔·费休法（通用方法）

GB/T 6682—1992 分析实验室用水规格和试验方法（GB/T 6682—1992, neq ISO 3696:1987）

3 一般规定

- 3.1 除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和 GB/T 6682—1992 中规定的三级水。
- 3.2 试验中所用的微量水分测定装置应保证密封。各通气孔均应连接干燥管，干燥剂应及时更换。
- 3.3 试验中所用的取样钢瓶、采样导管及注射针等仪器应干燥，避免测定误差。
- 3.4 试验方法中需要搅拌时，搅拌速度应保持一致；终点判断保持一致，避免引起较大的测定误差。

4 采样和样品的预处理

根据相应的产品标准规定进行。

5 试验方法

5.1 警示

试验方法规定的一些试验过程可能导致危险情况。操作者应采取适当的安全和防护措施。

5.2 卡尔·费休法——容量法

5.2.1 方法提要

试样中的水分与卡尔·费休试剂定量反应。卡尔·费休试剂预先用水准确标定其滴定度，以“死停点”判断终点。根据滴定时消耗卡尔·费休试剂的毫升数和它的滴定度，计算试样中水的含量。

反应式： $\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2 + \text{SO}_2 + 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{CH}_3\text{OH} = 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HI} + \text{C}_5\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{SO}_4\text{CH}_3$ （浅棕黄色）

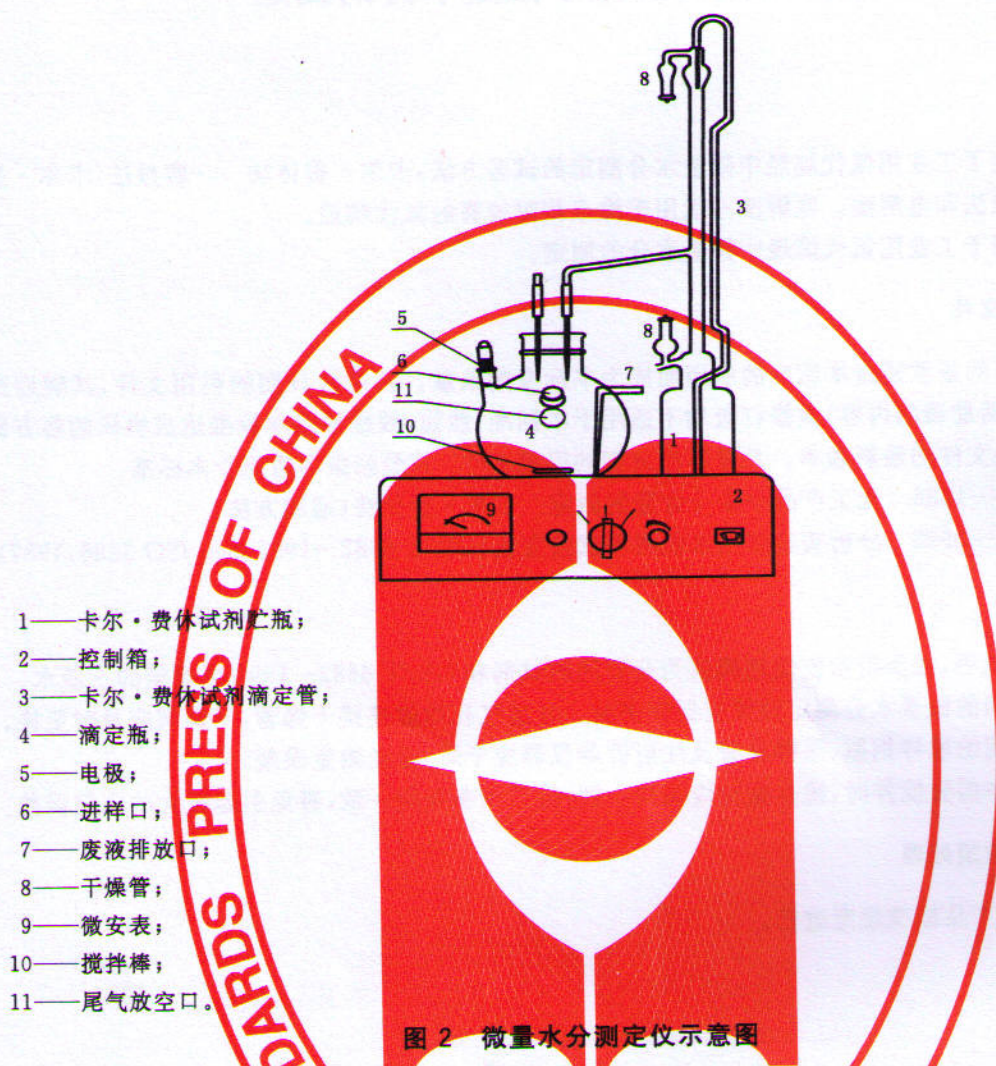
5.2.2 仪器

5.2.2.1 取样钢瓶：双阀型不锈钢小钢瓶，容积不小于 150 mL，工作压力大于 3.0 MPa，示意图见图 1。



图 1 取样钢瓶示意图

5.2.2.2 微量水分测定仪,示意图见图 2。



5.2.2.3 滴定瓶:500 mL。

5.2.2.4 进样针头:针长 150 mm~200 mm,内径 $\Phi 0.5$ mm~0.7 mm,示意图见图 3。



图 3 进样针头示意图

5.2.2.5 天平:最大称量不小于 3 000 g,分度值 0.1 g。

5.2.2.6 电子天平:分度值 0.000 1 g。

5.2.2.7 微量注射器:10 μ L。

5.2.2.8 玻璃注射器:不小于 5 mL。

5.2.2.9 微量滴定管:5 mL。

5.2.3 试剂

5.2.3.1 无水甲醇:甲醇按 GB/T 6283—1986 的 4.1 处理。或直接用无水甲醇;

5.2.3.2 卡尔·费休试剂：按 GB/T 6283—1986 中 4.12 配制，使用时根据需要用无水甲醇稀释至含水量 0.5 mg/mL~1.0 mg/mL。或使用市售试剂；

5.2.3.3 水。

5.2.4 分析步骤

5.2.4.1 卡尔·费休试剂的标定

卡尔·费休试剂应每天标定。

加一定量的无水甲醇于滴定瓶中，浸没电极。接通电源，开动电磁搅拌器，将测定开关旋至“校正”位置，调整电位，使微安表指针移至满刻度，然后将测定开关旋至“测定”位置，微安表指针下降至零点。在搅拌下，用卡尔·费休试剂滴定至指针向满刻度方向偏转至某一位置，停留 30 s 指针不回转即为终点，此时溶液由浅黄色变为琥珀色。

用 10 μ L 微量注射器吸取 2 μ L~4 μ L 水，并称量，精确至 0.1 mg。从进样口将水注入滴定瓶中，再次称量注射器，精确至 0.1 mg，得到加入的水的质量。与上述操作相同，在搅拌下用卡尔·费休试剂滴定至终点，记录消耗卡尔·费休试剂的体积。

卡尔·费休试剂对水的滴定度 T ，数值以 mg/mL 表示，按式(1)计算：

$$T = \frac{m}{V} \quad \text{.....(1)}$$

式中：

m ——加入水的质量的数值，单位为毫克(mg)；

V ——标定时消耗卡尔·费休试剂的体积的数值，单位为毫升(mL)。

5.2.4.2 试样的测定

加一定量的无水甲醇于滴定瓶中，浸没电极。按 5.2.4.1 规定的步骤，用卡尔·费休试剂滴定无水甲醇至终点。

称量装有试样的带进样针头的取样钢瓶，精确至 0.1 g。进样针头通过硅橡胶垫插入滴定瓶底部，打开取样钢瓶出口阀使液体试样流出，边搅拌边注入试样，进样速度为 3 g/min~5 g/min，进样量 30 g~100 g，或根据试样含水量和所用仪器调整进样量。为避免出口阀附近结霜，可用吹风机加热。进样完毕后，关闭阀门，拔出进样针头，再次称量带进样针头的取样钢瓶，精确至 0.1 g。对沸点高的产品(如 HCFC_{141b})，可迅速进样，进样约需 2 min，或采用玻璃注射器(5.2.2.8)进样。进样时须保证尾气畅通。

在搅拌下，用卡尔·费休试剂滴定至终点，记录消耗卡尔·费休试剂的体积。

5.2.4.3 结果计算

试样中水的质量分数 w_1 ，数值以 % 表示，按式(2)计算：

$$w_1 = \frac{TV \times 10^{-3}}{m_1 - m_2} \times 100 \quad \text{.....(2)}$$

式中：

T ——卡尔·费休试剂对水的滴定度，单位为毫克每毫升(mg/mL)；

V ——滴定时消耗卡尔·费休试剂的体积的数值，单位为毫升(mL)；

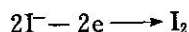
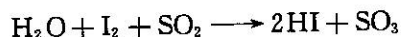
m_1 ——进样前取样钢瓶或玻璃注射器和试料的质量的数值，单位为克(g)；

m_2 ——进样后取样钢瓶或玻璃注射器和试料的质量的数值，单位为克(g)。

5.3 卡尔·费休法——库仑电量法

5.3.1 方法提要

试样中的水分与电解液中的碘进行定量反应，反应式为：



参加反应的碘的分子数等于水的分子数,而电解生成的碘与所消耗的电量成正比,依据法拉第定律,在仪器上直接读出被测试样中的水含量。

5.3.2 仪器

5.3.2.1 库仑电量水分测定仪:检测灵敏度 $0.1 \mu\text{g}$ 水。或其他能满足分析要求的微量水分测定仪也可使用。

5.3.2.2 取样钢瓶:同 5.2.2.1。

5.3.2.3 天平:最大称量不小于 $3\,000 \text{ g}$,分度值 0.01 g 。

5.3.2.4 玻璃注射器:不小于 5 mL 。

5.3.2.5 进样针头:同 5.2.2.4。

5.3.3 试剂

与库仑电量水分测定仪配套的电解液(市售试剂)。

5.3.4 分析步骤

加入电解液,调节库仑电量水分测定仪,使滴定池内达到无水状态。

将进样针头用不锈钢(或适宜材质)的大小接头与盛有试样的取样钢瓶出口阀连接,称量这个带有进样针头的取样钢瓶质量,精确至 0.01 g 。将进样针头迅速插入库仑电量水分测定仪电解池的底部,打开取样钢瓶出口阀使液体试样流出,控制进样速度为 $(1 \sim 2) \text{ g/min}$,进样量约为 10 g ,或根据含水量适当调整进样量。进样后再次称量带有进样针头的取样钢瓶质量,精确至 0.01 g 。对沸点高的产品(如 $\text{HCFC}_{141\text{b}}$),可采用玻璃注射器进样。进样结束后,进行电量滴定,在库仑电量水分测定仪显示屏上直接读取水的质量。

5.3.5 结果计算

试样中水的质量分数 w_2 ,数值以%表示,按式(3)计算:

$$w_2 = \frac{m}{m_1 - m_2} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

m ——试料中水的质量的数值,单位为克(g);

m_1 ——进样前取样钢瓶和试料的质量的数值,单位为克(g);

m_2 ——进样后取样钢瓶和试料的质量的数值,单位为克(g)。

5.4 电解法

5.4.1 方法原理

被测试样以气体导入电解池,其水分被池内吸湿剂五氧化二磷薄膜吸收,同时被定量电解。

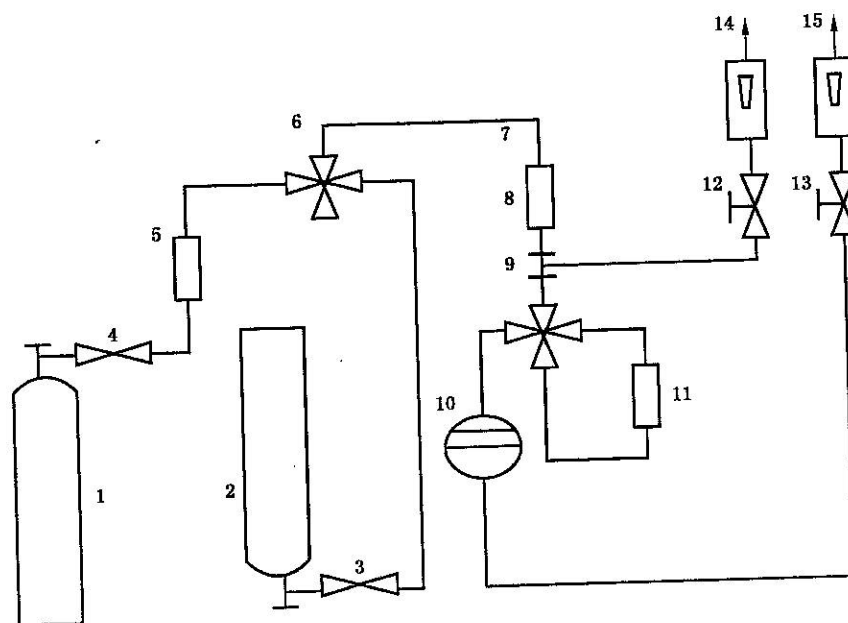
吸收反应: $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HPO}_3$ 、

电解反应: $2\text{HPO}_3 \xrightarrow[\text{直流电}]{\text{铂丝}} \frac{1}{2}\text{O}_2 \uparrow + \text{H}_2 \uparrow + \text{P}_2\text{O}_5$ 、

在 25°C 、 101.3 kPa ,气体试样流速 100 mL/min 连续通过的情况下,试样中水分的质量分数为 0.0001% ,电流为 $13.4 \mu\text{A}$ 。从仪器上可以直接读取被测试样中的水分。

5.4.2 仪器

微量水分测定仪,装置示意图见图 4。



- 1——辅助气瓶;
- 2——被测气瓶;
- 3、4——减压阀;
- 5、11——干燥器;
- 6——四通阀;
- 7——膜式过滤器;
- 8——三通;
- 9——控制阀;
- 10——电解池;
- 12、13——针形阀;
- 14——旁通流量计;
- 15——测量流量计。

图 4 电解法微量水分测定装置示意图

5.4.3 分析步骤

5.4.3.1 系统干燥

对于长期停用或重新涂敷电解池的仪器,测量前应进行干燥处理。工业氮气作为干燥气时,应接干燥器(5)(内填 5 A 分子筛)。关闭针形阀(12)、(13),接通氮气,将控制阀(9)置于“干燥”位置,缓慢开启针形阀(12)使氮气以 1 000 mL/min 的流量吹扫系统 10 min。

5.4.3.2 电解池的干燥

将控制阀(9)置于“干燥”位置,缓慢开启针形阀(13),同时调小针形阀(12)(不要完全关闭),控制氮气流量在 20 mL/min~50 mL/min,直至表头水分读数(体积比)降至 5 以下,关闭减压阀(4)。

5.4.3.3 试样的测定

利用四通阀(6)将干燥气源切换至被测试样气源,控制阀(9)置于“干燥”位置,调节针形阀(13)使测量流量为 100 mL/min;调节针形阀(12)使旁通流量为 1 000 mL/min,待表头水分读数(体积比)降至 5 以下后记录读数,该值为仪器本底值 A。

将控制阀(9)转换至“测量”位置,保持测量和旁通流量不变,待表头示值相对稳定后记录读数,此值为测定值 B。

5.4.4 结果计算

试样中水的质量分数 w_3 , 数值以 % 表示, 按式(4)计算:

$$w_2 = (B - A) \cdot K \times 10^{-4} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

A ——仪器本底的数值;

B ——试样的测定数值;

K ——换算系数, 按下式计算。

$$K = \frac{\text{水的摩尔质量}}{\text{被测氟代烷烃的摩尔质量}}$$

6 允许误差

6.1 取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果。

6.2 两次平行测定结果的绝对差值见表 1。

表 1 测定结果的绝对差值

水的质量分数/%	两次平行测定结果的绝对差值/%
≤ 0.0005	≤ 0.0002
$> 0.0005 \sim 0.002$	≤ 0.0003
$> 0.002 \sim 0.005$	≤ 0.0005