

doi: 10.11823/j.issn.1674-5795.2016.06.03

卡尔·费休库仑法测量气体水分的研究

汪婷¹, 王海峰², 宋小平², 黄星亮¹

(1. 中国石油大学, 北京 102249; 2. 中国计量科学研究院, 北京 100029)

摘要: 卡尔·费休库仑法是一种测定水分含量的经典方法, 具有较高灵敏度和准确度, 在气体水分含量测定领域具有一定的应用潜力。本文采用比较法研究卡尔·费休库仑法测量气体水分的准确度, 即将湿度发生器产生的稳定湿气分别提供给经校准过的精密露点仪和卡尔·费休库仑法水分仪进行测定。研究起始漂移值和进样量等因素对测量结果重复性的影响, 结果表明降低起始漂移值和增大进样量能提高测量结果的重复性; 研究卡尔·费休试剂中甲醇含量对反应的影响, 结果表明甲醇含量越低, 示值误差越大; 研究露点在 $-60\sim-16^{\circ}\text{C}$ 范围内卡尔·费休法的准确度, 结果表明, 在水分含量较高的范围(露点: $-50.5\sim-19.9^{\circ}\text{C}$)内, 卡尔·费休法露点示值误差较小 $0.4\sim2.6^{\circ}\text{C}$; 在水分含量较低(露点: -58.1°C)时, 卡尔·费休法露点示值误差为 -5.9°C 。上述研究结果对卡尔·费休库仑法用于气体水分含量的测定具有一定参考意义。

关键词: 水分; 露点; 卡尔·费休库仑法; 天然气

中图分类号: O657.12

文献标识码: A

文章编号: 1674-5795 (2016)06-0009-04

Research of Karl Fischer Coulometry for the Water Content in Gas Samples

WANG Ting¹, WANG Haifeng², SONG Xiaoping², HUANG Xingliang¹

(1. China University of Petroleum, Beijing 102249, China; 2. National Institute of Metrology, Beijing 100029, China)

Abstract: Karl Fischer coulometry is a classical method for the determination of water content. It has a potential in the determination of water content in gas owing to its high sensitivity and accuracy. In present study, a comparison method was employed to investigate the accuracy of Karl Fischer method for water content in gas, namely the gas with a stable humidity produced by a humidity generator was provided to the dew-point meter and Karl Fischer coulometer simultaneously. The effects of initial drift and sample mass on the repeatability of water content were investigated. It indicated that the lower initial drift and larger sample mass make more repeatable results. The effects of methanol content in the Karl Fischer reagent on the reaction were investigated. It indicated that the lower the methanol content, the greater the indication error. The accuracy of Karl Fischer coulometry for the gas with a dew-point in the range of $-60\sim-16^{\circ}\text{C}$ was investigated. It indicated that the error of Karl Fischer coulometry $0.4\sim2.6^{\circ}\text{C}$ was small with a dew-point of $-50.5\sim-19.9^{\circ}\text{C}$. However, the error Karl Fischer coulometry was -5.9°C with a dew-point of -58.1°C . These results were valuable reference for the application of Karl Fischer coulometry for the water content in gas.

Key words: water content; dew point; Karl Fischer coulometry; natural gas

0 引言

目前测量天然气水分含量的方法有很多, 包括镜露点法、激光吸收光谱法、石英晶体振荡法、阻容法和卡尔·费休库仑法等^[1]。

其中卡尔·费休库仑法是一种直接测量方法, 通过电解反应生成碘分子参与卡尔·费休反应, 然后根

据法拉第定律通过电解电量计算碘的物质的量, 从而得到水分含量^[2]。

卡尔·费休库仑法具有较高的准确度和灵敏度, 是水分测量的特异性方法, 广泛用于固体和液体水分测量。卡尔·费休库仑法也可以用于气体水分的测量。2002年, 国家颁布了卡尔·费休库仑法测定天然气中水含量的国家标准方法^[3]。从理论上分析, 卡尔·费休法测量天然气水分, 不受天然气中醇类、烃类和颗粒物等杂质的干扰, 具有良好的应用前景。

但是在实际应用中, 卡尔·费休库仑法出现了以下两个方面的问题: 其一, 在测量气体水分时, 通常用天平称量气体钢瓶, 气体进样量用减量法测定, 这

收稿日期: 2016-09-19

基金项目: 国家科技支撑计划课题(2013BAK10B01); 中国计量科学研究院基本科研业务经费课题(31-AKY1505-15)

作者简介: 汪婷(1991-), 女, 安徽安庆人, 硕士研究生, 研究方向为天然气水分计量。

就要求天平同时具有称量范围大和分辨率高的特点,这样的天平造价高昂;其次,取样用毛细管连接钢瓶和卡尔·费休水分仪,部分水分残留在管路中,造成测量系统误差^[4]。因此,缺乏一台集取样-测量一体化的仪器。最近,瑞士万通公司推出了新型的卡尔·费休气体水分仪,型号是875,具备自动化的气体进样模块,整合了进样阀、加热单元和气体质量流量计,内置了多参数、可调节、适用于多种气体样品的进样流程,实现了进样-测量的一体化。

本文基于瑞士万通的875KF气体水分测定仪,研究气体水分含量的测量方法,采用比较法研究卡尔·费休库仑法测量气体水分的准确度。

1 实验部分

1.1 仪器

卡尔·费休库仑法水分仪,875型,瑞士万通公司。冷镜式精密露点仪DP-12型,南京远寰科技有限公司。露点仪经中国计量科学研究院冷镜露点仪计量标准检定,露点测量误差不大于0.5℃。分流法湿度发生器,ADG-1全自动型,南京远寰科技有限公司。

1.2 试剂

Hydranal CoulomatAG-Oven型库仑法阳极液,Hydranal-Coulmat CG库仑法阴极液。

1.3 实验方法

ADG-1发生器采用分流法二级稀释原理,根据需求在电脑软件上设定四路气体的流量,饱和湿气和干燥气体就会按照一定的体积比例混合,产生湿度稳定的气流,湿气的露点值和目标露点值之差,通常不大于0.5℃。将该气流由两路引出,一路流入精密露点仪,所测数据作为标准值;另一路流向875KF气体水分仪进行检测。875KF气体水分分析仪气体取样装置示意图如图1所示,管路示意图如图2所示。图1、图2中,A为氮气;B为溶剂冲洗;C为样品;D为废气;E为去库仑滴定池;1为干燥管(氮气);2为开关(排气);3为电磁阀1(氮气);4为止逆阀;5为质量流量控制器;6为开关(溶剂冲洗);7为电磁阀2(样品);8为电磁阀4(实验);9为样品过滤器;10为精密控制阀(汽化调节器);11为汽化器;12为电磁阀3(废气);13为油过滤器。

首先,样品气由C经过电磁阀2再到电磁阀3对进气管路进行预吹扫,防止连接气瓶的装置释放水分到样品气中从而实验测得的水含量数值偏高。

然后,用预干燥过的氮气从A经过电磁阀1再到

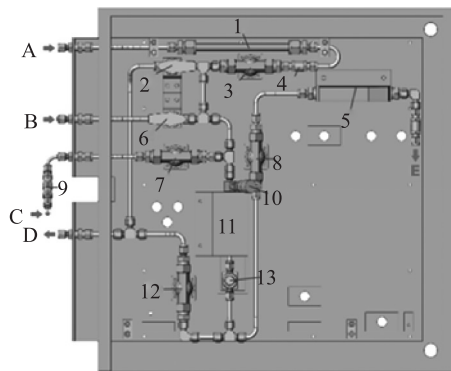


图1 875KF气体水分分析仪气体取样装置示意图

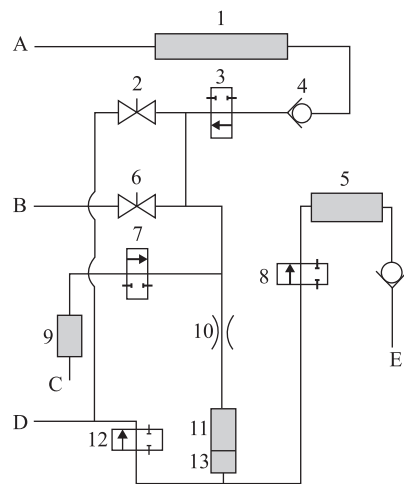


图2 875KF气体水分分析仪气体管路图

电磁阀3对废气管路进行预吹扫,消除管路和阀门中残留水分的影响。

然后,用预干燥过的氮气从A经过电磁阀1、压力调节阀10、加热模块11、电磁阀4和气体流量计,进入卡尔·费休滴定池。卡尔·费休水分仪进行预滴定,当漂移值下降至预设的起始漂移限值后,停止氮气气流。

然后,样品气经过电磁阀2和压力调节阀10后,再由加热模块11进行加热以防止被测水分冷凝,再经过电磁阀4和气体流量计进入滴定池;卡尔·费休水分仪开始滴定。

最后,样品气质量达到预设样品量后,停止样品气流;用预干燥的氮气再次从A经过电磁阀1和电磁阀4进行氮气吹扫,将管路中残留的水分赶出,直至水分滴定完毕。

在气体取样过程中,样品气通过前后,都用氮气冲洗管路,可以完全转移管路中的样品气,消除死体积引起的误差。而且,惰性气体的吹扫确保了在样品

引入前后, 仪器密封圈和内部金属表面的吸附的水是等量的, 从而消除了储存效应。

经过以上步骤, 样品气及其所含水分可以高效率、可靠地转移到库仑滴定池中。

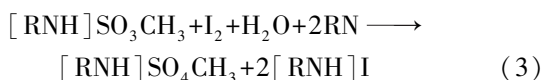
滴定池中的卡尔·费休试剂由碘、咪唑、二氧化硫和甲醇配制而成。在水分测定过程中, 甲醇先和 SO_2 反应, 生成甲基亚硫酸阴离子



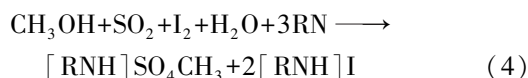
再和有机碱(咪唑, RN)反应生成 $[\text{RNH}]\text{SO}_3\text{CH}_3$ 。



随后, $[\text{RNH}]\text{SO}_3\text{CH}_3$ 被碘氧化, 同时消耗等物质的量的水, 此即卡尔·费休反应^[6-7]。



总反应式:



测量参数: 电势, mV; 起始漂移值, $\mu\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$; 样品质量, mg; 水含量, ppm。测量结果转化成露点值, 用于和冷镜露点仪测得的标准值比较。

2 实验结果

以比较法研究卡尔·费休库仑法测量气体水分含量的准确性, 即冷镜露点仪和卡尔·费休水分仪均以湿度发生器发生的稳定湿气为测量对象, 以冷镜露点仪测量结果为标准值, 评价卡尔·费休水分仪测量结果的准确性。

2.1 气体取样方法的影响

气体取样过程包括六个步骤: ①样品预吹扫; ②废气管路氮气预吹扫; ③氮气预吹扫; ④进样; ⑤停止进样; ⑥进样管路氮气吹扫。

该实验进样前采用样品气和干燥氮气预吹扫, 有效地除去了管路里的残留水分, 避免了对测量结果的影响。干燥氮气的吹扫为水分计算建立了稳定的漂移值。

当露点发生器露点设定为 -34.1°C , 进样量为300 mg, 起始漂移值分别设为 $10 \mu\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$, 卡尔·费休水分仪所测数据平均值为 -34.93°C , 标准偏差为 0.14°C , 与精密露点仪示值平均值 -34.00°C 相差 0.93°C ; 起始漂移值设为 $5 \mu\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$, 卡尔·费休水分仪所测数据平均值为 -34.17°C , 标准偏差为 0.03°C , 与精密露点仪示值平均值 -33.60°C 相差 0.57°C 。

以上实验数据证明, 起始漂移值对测量结果重复性有影响, 起始漂移值越低, 取样管路和滴定池内残留的水分越低, 测量的空白值就越低, 测量结果重复性越好, 露点示值误差越小。

2.2 甲醇含量的影响

在滴定池中加入适量的卡尔·费休试剂, 然后添加大量甲醇不断进行卡尔·费休反应。实验结果见图3, 图中随着实验编号的增加, 甲醇含量越来越低。

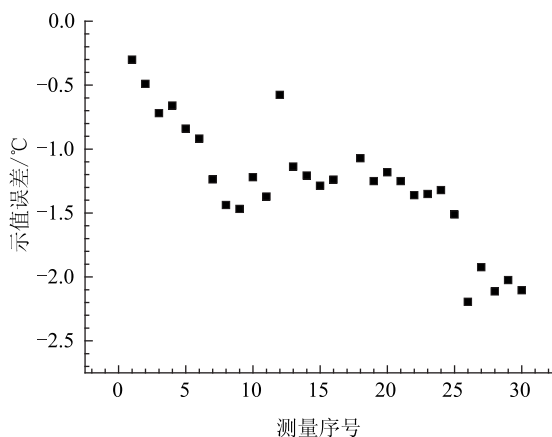


图3 甲醇含量对卡尔·费休反应的影响

实验结果表明, 由于甲醇的易挥发性, 随着卡尔·费休反应的不断进行, 甲醇含量不断下降, 卡尔·费休反应的反应速率也随之下降, 从而导致实验示值误差越来越大, 即水分测量结果下降。说明甲醇的含量对卡尔·费休反应有一定的影响。

2.3 测量重复性

在不同露点下, 分别采用200, 400, 600, 800和1000 mg的进样量进行实验。分析该组数据, 得到以下结果, 见图4。

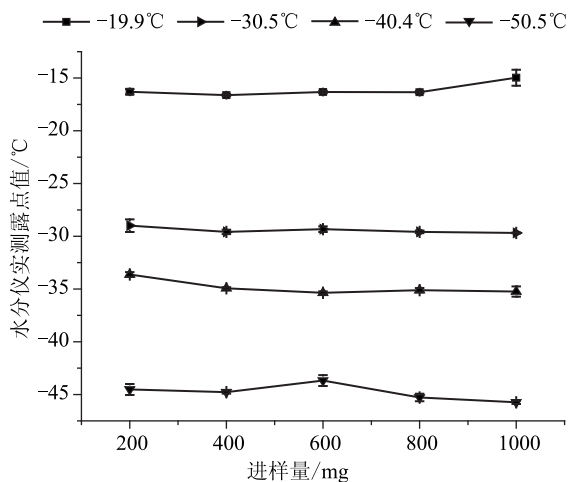


图4 不同进样量条件下水分仪实验数据分析图

结果表明,当露点值设定为 -19.9°C 时,进样量分别为200, 400, 600, 800和1000 mg时,露点测量结果的标准偏差分别为 0.25°C , 0.10°C , 0.11°C , 0.10°C 和 0.76°C 。当露点值设定为 -30.5°C 时,不同进样量的露点测量结果的标准偏差分别为 0.60°C , 0.21°C , 0.27°C , 0.12°C 和 0.04°C ;当露点值设定为 -40.4°C 时,不同进样量的露点测量结果的标准偏差分别为 0.22°C , 0.11°C , 0.14°C , 0.21°C 和 0.49°C ;当露点值设定为 -50.5°C 时,不同进样量的露点测量结果的标准偏差分别为 0.52°C , 0.14°C , 0.52°C , 0.36°C 和 0.15°C 。上述结果表明进样量越大,水分测量结果重复性稍微有所改善;与此同时,水分测量结果随进样量变化不明显。

2.4 测量结果准确性

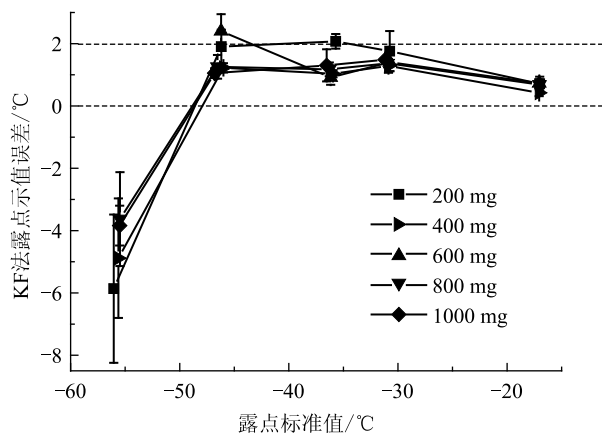


图5 不同湿度条件下卡尔费休水分仪和精密露点仪测量结果

湿度发生器分别发出露点为 -19.9°C , -30.5°C , -40.4°C , -50.5°C 和 -58.1°C 的湿气,将卡尔·费休库仑法水分仪的测量结果和精密露点仪的测量结果进行对比,见图5。结果表明:在水分含量较高,湿度较大的范围(露点: $-50.5\sim-19.9^{\circ}\text{C}$),卡尔·费休测量结果较为准确,露点示值误差在 $(0.4\sim 2.6^{\circ}\text{C})$ 范围内。在水分含量较低、湿度较低的点(露点为 -58.1°C),卡尔·费休法结果误差较大,露点示值误差在能达到 -5.9°C 。

此结论说明,卡尔·费休法虽然是直接测量方法,但是其测量结果存在系统误差,需要用露点仪校准后才能使用。引起露点误差的原因可能是:①含水量低时,电解池的电解效率偏离100%;②低水分含量时,环境湿气的干扰较大,导致测量结果偏差。

3 讨论

瑞士万通的875KF水分仪,将取样装置和测量单

元整合,自动化程度高,气体技术环节设计合理,能够消除样品间湿气残留的影响,自动加热汽化样品,通过流量计准确方便测量气体质量,测量结果重复性和准确性较好。

但是,本文的研究结果也表明使用该仪器测量气体水分时存在一定的系统误差,需要校准后才能使用。该仪器的测量结果重复性仍有待提高。展望该仪器用于测量天然气水分时,理论上存在硫化氢和硫醇等含硫的还原性化合物干扰,有一定的系统误差^[4],只有充分消除该系统误差后,卡尔·费休库仑法才能准确测量天然气水分。

4 结论

本文研究了卡尔·费休库仑法测量气体水分的方法,结果表明:875型水分仪的自动取样流程,在进样前采用样品气和氮气吹扫,能够高效率且稳定地取样,采用较低的起始漂移值和较大的进样量,能够获得重复性良好的测量结果。通过控制卡尔·费休试剂中甲醇的含量可以得到更精确的结果,和精密露点仪的对比研究表明,在水分含量较高的范围(露点: $-50.5\sim-19.9^{\circ}\text{C}$)内,卡尔·费休法露点示值误差较小 $(0.4\sim 2.6^{\circ}\text{C})$ 。在水分含量较低(露点: -58.1°C)时,低湿条件下实验存在误差卡尔·费休法露点示值误差为 -5.9°C 。上述研究结果对卡尔·费休库仑法用于气体水分含量的测定具有一定参考意义。

参考文献

- [1] T. V. Løkken. Comparison of hygrometers for monitoring of water vapour in natural gas [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2012(6): 24-36.
- [2] 谷喜凤,王海峰,刘百军,等.卡尔·费休库仑法和容量法测量水分的不确定度评定[J].中国计量,2014(12): 77.
- [3] GB/T 18619.1-2002 天然气中水含量的测定卡尔·费休库仑法[S].北京:中国计量出版社,2002.
- [4] Dong Huiru, Bi Pengyu, Cao Jianping, etc. Determination of Trace Water in Gas Sample by an Improved Karl Fischer Coulometer[J]. Analytical Sciences, 2005(4): 421 - 423.
- [5] T. V. Løkken. Water vapour monitoring in natural gas in the presence of methanol [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2012(7): 7-15.
- [6] 吴季洪.卡尔·费休试剂综述[J].上海化工,1999(1): 6-8.
- [7] 陶萍,王彤,陈晓丽.卡尔·费休库仑法水分测量技术及其应用研究[J].计测技术,2006.