

TCVN 12545-2:2019

ISO 10101-2:1993

Xuất bản lần 1

**KHÍ THIÊN NHIÊN –
XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG NƯỚC BẰNG
PHƯƠNG PHÁP KARL FISCHER –
PHẦN 2: QUY TRÌNH CHUẨN ĐỘ**

*Natural gas - Determination of water by the Karl Fischer method –
Part 2: Titration procedure*

HÀ NỘI - 2019

Lời nói đầu

TCVN 12545-2:2019 hoàn toàn tương đương với ISO 10101-2:1993.

TCVN 12545-2:2019 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC193 Sản phẩm khí biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Bộ TCVN 12545 (ISO 10101) *Khí thiên nhiên – Xác định hàm lượng nước bằng phương pháp Karl Fischer*, gồm các tiêu chuẩn sau:

- TCVN 12545-1:2019 (ISO 10101-1:1993), *Phần 1: Yêu cầu chung*;
- TCVN 12545-2:2019 (ISO 10101-2:1993), *Phần 2: Quy trình chuẩn độ*;
- TCVN 12545-3:2019 (ISO 10101-3:1993), *Phần 3: Quy trình đo điện lượng*.

Khí thiên nhiên – Xác định hàm lượng nước bằng phương pháp Karl Fischer –

Phần 2: Quy trình chuẩn độ

Natural gas – Determination of water by the Karl Fischer method –

Part 2: Titration procedure

CẢNH BÁO: Phải tuân thủ các quy định về an toàn, nếu các thiết bị được đặt trong khu vực nguy hại. Vì tính độc và mùi của pyridine, nên người sử dụng cần đảm bảo chắc chắn phải có sự thông thoáng đầy đủ.

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp chuẩn độ để xác định hàm lượng nước trong khí thiên nhiên. Các thể tích được biểu thị bằng mét khối tại nhiệt độ 273,15 K (0 °C) và áp suất 101,325 kPa (1 atm). Tiêu chuẩn này áp dụng đối với các nồng độ nước từ 5 mg/m³ đến 5000 mg/m³.

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau đây là cần thiết để áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm công bố thì áp dụng bản được nêu. Đối với các tài liệu viện dẫn không ghi năm công bố thì áp dụng bản mới nhất, bao gồm cả các sửa đổi, bổ sung (nếu có).

TCVN 8829 (ISO 383), *Dụng cụ thí nghiệm bằng thủy tinh – Khớp nối nhám hình côn có thể lắp lẫn*

TCVN 12545-1 (ISO 10101-1) *Khí thiên nhiên – Xác định hàm lượng nước bằng phương pháp Karl Fischer – Phần 1: Yêu cầu chung.*

TCVN 12545-3 (ISO 10101-3) *Khí thiên nhiên – Xác định hàm lượng nước bằng phương pháp Karl Fischer – Phần 3: Quy trình đo điện lượng.*

ISO 7504, *Gas analysis – Vocabulary (Phân tích khí – Từ vựng)*

3 Nguyên tắc

Cho một thể tích khí xác định đi qua khoang chứa một lượng tương đối nhỏ dung dịch chất hấp thụ. Nước trong khí được tách chiết bởi dung dịch chất hấp thụ và sau đó được chuẩn độ với thuốc thử Karl Fischer. Thiết kế của khoang và dung dịch chất hấp thụ được lựa chọn sao cho đảm bảo lượng nước được thu gom đầy đủ tại các tốc độ dòng cao cần thiết.

Nguyên tắc và các phản ứng hoá học của phương pháp Karl Fischer được quy định trong TCVN 12545-1 (ISO 10101-1), Điều 3 và Điều 4. Các ảnh hưởng cũng được nêu trong Điều 4 của TCVN 12545-1 (ISO 10101-1).

Điều 4 của TCVN 12545-1 (ISO 10101-1) mô tả các chất gây ảnh hưởng có thể có trong khí thiên nhiên và việc hiệu chỉnh đối với các ảnh hưởng của hydro sulfua và các mercaptan.

4 Thuốc thử

4.1 Thuốc thử Karl Fischer, có hàm lượng nước tương đương khoảng 5 mg/mL.

CHÚ THÍCH 1: Đối với hầu hết các ứng dụng, thuốc thử Karl Fischer có sẵn trên thị trường có hàm lượng nước tương đương khoảng 5 mg/mL là thích hợp. Thuốc thử có thể được cung cấp là hai dung dịch được trộn lẫn trước khi sử dụng.

Nếu được yêu cầu, chuẩn bị thuốc thử theo cách như sau.

4.1.1 Thành phần

4.1.1.1 Metanol, có hàm lượng nước nhỏ hơn 0,01 % khối lượng. Sử dụng metanol khô có sẵn trên thị trường hoặc metanol được làm khô trong phòng thử nghiệm bằng một trong những quy trình sau:

a) Cho 2 L metanol vào bình hai cổ dung tích 3 L và thêm 10 g magie (đã được nghiền). Thêm tinh thể i-ốt, nối bình với ống sinh hàn hồi lưu và để qua đêm. Ngày tiếp theo, thêm 5 g magie nữa và đun hồi lưu trong 1 h. Nối đỉnh của ống sinh hàn hồi lưu với một đầu nối chưng cất, một ống sinh hàn hai bề mặt và một bình nhận. Ngắt dòng nước qua ống sinh hàn được sử dụng ban đầu để hồi lưu, và chưng cất các chất trong bình. Loại bỏ 150 mL phần ngưng đầu tiên. Chưng cất phần còn lại vào trong bình dung tích 1 L đã làm khô. Phần thông của hệ thống với bên ngoài được lắp ống làm khô trong suốt quá trình chưng cất.

b) Làm khô metanol bằng rây phân tử¹⁾ mới được hoạt hoá.

¹⁾ Các rây phân tử loại 4A (đường kính lỗ 0,4 nm) hoặc loại 5A (đường kính lỗ 0,5 nm) là một ví dụ về sản phẩm thích hợp có sẵn trên thị trường. Thông tin này được cung cấp để thuận lợi cho người sử dụng tiêu chuẩn và không phải là khuyến nghị của tiêu chuẩn cho sản phẩm này.

4.1.1.2 2-metoxyetanol, có hàm lượng nước nhỏ hơn 0,01 % khối lượng

CHÚ THÍCH 2: Hợp chất này có thể được sử dụng để thay thế metanol (4.1.1.1), có áp suất hơi thấp hơn và do vậy hao hụt do bay hơi ít hơn trong quá trình lấy mẫu khí.

4.1.1.3 Pyridin, khan.**4.1.1.4 Lưu huỳnh dioxit, hoá lỏng và khô.****4.1.1.5 I-ốt****4.1.2 Cách tiến hành**

Lấy 300 mL metanol khô (4.1.1.1) hoặc 2-metoxyetanol (4.1.1.2) và 110 mL pyridin khan (4.1.1.3) cho vào bình tam giác dung tích 750 mL. Từ từ rót lưu huỳnh dioxit dạng lỏng (4.1.1.4) vào dung dịch này, trộn cẩn thận cho đến khi khối lượng tăng 43 g. Làm mát dung dịch này trong hỗn hợp đóng băng. Khi làm mát, thêm i-ốt (4.1.1.5) vừa đủ để có màu nâu sáng bền. Sau đó thêm 63 g i-ốt và khuấy cho đến khi tan. Cho metanol khô hoặc 2-metoxyetanol vào cho đến 500 mL. Để yên trong bình tam giác đã đậy nút trong 24 h trước khi sử dụng.

CHÚ THÍCH 3: Nếu cần, có thể pha loãng thuốc thử bằng pyridin.

CHÚ THÍCH 4: Đối với phép xác định hàm lượng nước rất nhỏ, tốt nhất là sử dụng thuốc thử vừa mới điều chế.

CHÚ THÍCH 5: Các thuốc thử thương phẩm để lâu có thể có đáp ứng chậm gần điểm cuối.

4.2 Dung dịch hấp thụ, được chuẩn bị như sau.**4.2.1 Thành phần**

4.2.1.1 Etylen glycol, có hàm lượng nước nhỏ hơn 0,1 % khối lượng.

4.2.1.2 Lưu huỳnh dioxit, hoá lỏng và khô.

4.2.1.3 Pyridin, khan.

4.2.1.4 Thuốc thử Karl Fischer, (xem 4.1)

4.2.2 Chuẩn bị

Thêm từ từ 20 g lưu huỳnh dioxit (4.2.1.2) vào 180 mL pyridin khan (4.2.1.3), trong khi trộn cẩn thận (dung dịch A).

Để chuẩn bị dung dịch hấp thụ, thêm 55 mL etylen glycol khô (4.2.1.1), 55 mL thuốc thử Karl Fischer (4.2.1.4) và 73 mL dung dịch A vào bình đáy tròn. Đun sôi hồi lưu trong 10 min với ống làm khô trên ống sinh hàn, và sau đó làm mát.

5 Thiết bị, dụng cụ

5.1 Thiết bị Karl Fischer, xem Phụ lục A.

5.2 Đồng hồ đo khí thử-ướt, chính xác đến $\pm 1\%$ thể tích đi qua.

5.3 Ống bảo vệ, hoặc chai Duran, được nhồi canxi clorua khan (hoặc chất làm khô thích hợp khác).

CHÚ THÍCH 6: Ống này được sử dụng để ngăn ngừa sự khuếch tán trở lại của hơi nước từ đồng hồ đo khí vào bình chuẩn độ.

5.4 Bình chuẩn độ, xem Hình A.1.

5.5 Xylanh bơm bằng thủy tinh, dung tích 20 mL.

CHÚ THÍCH 7: Dung dịch hấp thụ được bổ sung dễ nhất và được lấy ra khỏi bình bằng xylanh có vạch chia dung tích 20 mL với các kim có chiều dài thích hợp và đường kính lỗ từ 1 mm đến 2 mm.

5.6 Xylanh, có kim cố định, dung tích 10 μL , để chuẩn hoá thuốc thử Karl Fischer.

6 Chuẩn hoá thuốc thử Karl Fischer

Chuẩn hoá thuốc thử Karl Fischer hàng ngày hoặc trước khi sử dụng, khi thích hợp.

6.1 Sử dụng xylanh khô, cho dung dịch hấp thụ (4.2) vừa đủ để bao phủ các điện cực trong thiết bị (5.1). Bật thiết bị và khởi động động cơ khuấy. Thêm thuốc thử Karl Fischer (4.1) cho đến khi kim giảm xuống gần vị trí zero (0). Khi đạt đến điểm này, ngừng việc bổ sung, vì việc bổ sung những lượng lớn thuốc thử sẽ chỉ di chuyển điện kế khoảng 0,02 V. Để đạt độ nhạy lớn nhất tại điểm ổn định đầu tiên này, điều chỉnh kiểm soát điểm zero (0) cho đến khi kim điện kế ở tại vị trí zero (0). Lắc bình vài lần sao cho tất cả các bề mặt bên trong đều bị ướt. Lại lần nữa, điều chỉnh vị trí zero (0) bằng cách thêm thuốc thử nữa. Lặp lại quy trình cho đến khi kim giữ ổn định tại vị trí zero (0) ít nhất trong 30 s.

CHÚ THÍCH 8: Kim đồng hồ sẽ giữ tại điểm zero ít nhất trong 30 s khi đạt đến điểm cuối chuẩn độ.

6.2 Sử dụng xylanh dung tích 10 μL , thêm chính xác 10 μL nước cất vào các chất trong bình (5.4) (với kim xylanh dưới bề mặt của dung dịch hấp thụ chuẩn độ đến vị trí zero và ghi lại thể tích thuốc thử đã sử dụng). Lại lần nữa, lắc bình chuẩn độ vài lần và nếu kim điện kế dịch chuyển, chuẩn độ trở lại về vị trí zero. Bỏ qua thể tích thuốc thử Karl Fischer được thêm vào này; nó tượng trưng cho bất kỳ nước có thể đi vào bình như hơi trong khi 10 μL nước đang được thêm vào.

6.3 Thêm tiếp 10 μL nước vào bình chuẩn độ, và lại chuẩn độ đến vị trí zero. Lấy trung bình của hai lần chuẩn độ. Nếu sự khác nhau lớn hơn 2 %, bỏ các chất trong bình. Đưa thêm một phần dung dịch hấp thụ vào bình chuẩn độ và lặp lại quy trình chuẩn hoá. Nếu phép chuẩn độ đối với

hai phần 10 μL nước cất thêm nữa vẫn khác nhau nhiều hơn 2 %, như vậy thuốc thử Karl Fischer để lâu và cần thay thế bằng thuốc thử mới.

Kiểm tra việc cấp của xy lanh dung tích 10 μL bằng cách cân nó, sử dụng cân có khả năng cân chính xác đến $\pm 0,1$ mg. Đảm bảo rằng các lần cân nằm trong phạm vi 1 %.

6.4 Hàm lượng nước, T , của thuốc thử Karl Fischer được tính bằng miligam trên mililit, theo công thức sau:

$$T = \frac{m}{V}$$

trong đó

m là khối lượng của nước được thêm vào, tính bằng miligam;

V là thể tích của thuốc thử Karl Fischer tiêu tốn trong quá trình chuẩn độ lượng nước đã thêm vào, tính bằng mililit.

7 Lấy mẫu

Xem TCVN 12545-1 (ISO 10101-1), Điều 5.

8 Cách tiến hành

CHÚ THÍCH 8: Có thể sử dụng thiết bị trong phòng thử nghiệm, hoặc bên ngoài nhà máy chế biến, với những chú ý cần trọng thích hợp. Sự khác nhau giữa các cách tiếp cận này được mô tả trong 8.3. Vì việc vì khó lấy mẫu khí mà không làm thay đổi hàm lượng nước của chúng, thiết bị có thể được sử dụng thường xuyên hơn bên ngoài phòng thí nghiệm.

CHÚ THÍCH 9: Thực hiện bên trong hay bên ngoài phòng thử nghiệm, phép xác định đầu tiên được coi là sai số, vì các độ không đảm bảo kèm theo việc kết nối dòng mẫu và làm sạch các đường lấy mẫu. Vì lý do này, lặp lại các phép xác định là cần thiết trên dòng mẫu tiếp theo liên tục tại 1 L/min.

8.1 Lấy các chất trong bình chuẩn độ (5.4) ra và thêm 20 mL dung dịch hấp thụ (4.2) vào bình chuẩn độ sử dụng xy lanh khô (5.5). Nếu cần, thêm lượng nước vừa đủ cho đến khi đồng hồ chỉ lượng dư nước và chuẩn độ trở lại vị trí zero với thuốc thử Karl Fischer (4.1).

8.2 Đóng lỗ đường vào khí bằng nút thủy tinh nhám 7/16, và đường ra khí bằng nút thủy tinh nhám 5/13. Lắc bình một vài lần sao cho tất cả các bề mặt bên trong đều bị ướt và lại điều chỉnh về vị trí zero bằng cách thêm thuốc thử nữa. Lặp lại quy trình này cho đến khi kim giữ ổn định tại vị trí zero.

8.3 Việc sử dụng thiết bị trong phòng thử nghiệm hoặc ở nhà máy được nêu trong 8.3.1 và 8.3.2.

8.3.1 Bật máy khuấy và tiến hành đến 8.4. Nếu mẫu đang được lấy từ dòng được làm sạch liên tục, thời gian làm sạch được nêu trong 8.4 có thể được giảm xuống.

8.3.2 Trong phòng thử nghiệm, ngắt kết nối thiết bị khỏi nguồn chính, bật pin vận hành và kiểm tra các pin có đáp ứng. Tắt máy khuấy và đảm bảo rằng bật nó cài đặt đến "ĐỌC" (READ). Bây giờ thiết bị đã sẵn sàng mang đến nhà máy.

CẢNH BÁO: Thiết bị này không chống cháy mà về thực chất cũng không an toàn. Phải xem xét các quy định an toàn địa phương khi sử dụng thiết bị trong vùng nguy hại. Như một cảnh báo tối thiểu, nên thực hiện thử nghiệm đối với các khí dễ cháy trong khu vực khí được sử dụng.

8.4 Mở van điểm lấy mẫu và làm sạch 5 mm đường mẫu tại tốc độ khoảng 10 L/min. Nối đồng hồ đo khí thử nghiệm-urót (5.2) với điểm mẫu và điều chỉnh lưu lượng đến tốc độ dòng yêu cầu (1 L/min đối với những dòng có chứa H_2O nhỏ hơn 50 mg/m³ làm sạch trong hơn 30 min.

8.5 Ngắt đồng hồ đo khí thử nghiệm-urót và nối ống đường vào khí của bình chuẩn độ với điểm mẫu, sử dụng khớp nối kim loại (với các vòng "O" polycloropren) có khả năng kết nối thủy tinh với thủy tinh hoặc kim loại với thủy tinh.

CHÚ THÍCH 11: Trong mọi trường hợp không nên sử dụng các loại ống PVC hoặc loại ống tương tự để kết nối điểm lấy mẫu với bình. Loại ống này sẽ làm cho nước khuếch tán vào mẫu.

8.6 Nối đường ra của ống bảo vệ canxi clorua (5.3) với đồng hồ đo khí thử nghiệm-urót và đường vào với đường ra của bình chuẩn độ.

CHÚ THÍCH 12: Có thể sử dụng ống mềm dẻo để kết nối.

8.7 Nối bình chuẩn độ với dòng khí bằng cách lắp ống đường vào khí qua joang hình côn 7/16 và cho khí đi qua bình chuẩn độ trong 5 min, thêm thuốc thử nếu cần để duy trì các chất trong bình chuẩn độ tại vị trí đồng hồ zero.

8.8 Ghi lại số đọc đồng hồ đo khí thử nghiệm-urót tại thời điểm thuận tiện khi số đọc vẫn kế là tại vị trí zero. Ghi số đọc buret (chính xác đến 0,002 mL) kèm theo thể tích của khí. Phép chuẩn độ đầu tiên này có thể bỏ qua, vì kết quả rất dễ bị sai số.

8.9 Không gián đoạn dòng chảy, cho một thể tích mẫu bổ sung (10 L trong trường hợp khí có chứa lượng H_2O nhỏ hơn 50 mg/m³) đi qua bình chuẩn độ, lại lần nữa bổ sung thuốc thử để duy trì vẫn kế tại hoặc gần vị trí zero trong suốt quá trình chuẩn độ. Ghi số đọc đồng hồ đo khí thử nghiệm-urót tại thời điểm khi vẫn kế ở trên zero, và số đọc buret tương ứng (chính xác đến 0,002 mL). Ghi nhiệt độ và áp suất của khí trong đồng hồ đo khí thử nghiệm-urót.

8.10 Lặp lại quy trình 8.9 nhiều lần nếu cần để nhận được số đọc không đổi (ít nhất là bốn lần chuẩn độ).

9 Biểu thị kết quả

9.1 Phương pháp tính toán

Hàm lượng nước của khí, tính bằng miligam trên mét khối tại 273,15 K (0 °C) và 101,325 kPa (1 atm), theo công thức sau:

$$\rho(H_2O) = \frac{VT \times 1000 (273,15 + \theta_A) \times 101,325}{V_A (\rho_A - \rho_w) \times 273,15}$$

Trong đó

- V là thể tích của thuốc thử cần thiết, tính bằng mililit;
- T là hàm lượng nước của thuốc thử Karl Fischer được tính trong 6.4, tính bằng miligam nước trên mililit;
- θ_A là nhiệt độ của khí trong đồng hồ khí thử nghiệm-ướt, tính bằng độ Celsius;
- V_A là thể tích của khí đi qua bình chuẩn độ, tính bằng lít;
- P_A là áp suất tuyệt đối của khí trong đồng hồ đo khí thử nghiệm-ướt, tính bằng kilopascal;
- P_w là áp suất hơi của nước tại nhiệt độ θ_A , tính bằng kilopascal.

Nếu cần, hàm lượng nước quan sát được có thể được hiệu chỉnh đối với các ảnh hưởng do các hợp chất lưu huỳnh được mô tả trong TCVN 12545-1 (ISO 10101-1), Điều 4.

9.2 Độ chụm

Độ chụm của phương pháp này chưa được thiết lập bởi chương trình hợp tác liên phòng thử nghiệm.

10 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải bao gồm ít nhất các thông tin sau.

- a) Viện dẫn tiêu chuẩn này;
- b) Ngày tháng lấy mẫu hoặc thử nghiệm;
- c) Địa điểm lấy mẫu hoặc thử nghiệm;
- d) Phép phân tích được thực hiện tại hiện trường hay trên mẫu được quay trở lại phòng thử nghiệm;
- e) Nhiệt độ và áp suất của dòng khí tại thời điểm lấy mẫu hoặc phân tích;
- f) Nồng độ và sự hiệu chỉnh đối với các chất cản trở có trong khí;
- g) Bất kỳ sự sai khác nào so với quy trình quy định.

Phụ lục A

(Quy định)

Thiết bị Karl Fischer

Thiết bị được nêu trong Hình A.1 và A.2 và bao gồm các bộ phận chính sau đây.

A.1 Buret

Buret là loại piston có dung tích 5 mL với khoá hai chiều bằng PTFE, được gắn trên đế của thiết bị. Thang buret được chia thành từng vạch 0,005 mL. Có thể ước lượng số đọc buret chính xác đến 0,002 mL. Có thể sử dụng buret tự động phù hợp có tính năng tương tự như buret piston.

A.2 Bình chứa

Đây là chai Duran dung tích 250 mL cải biến được bảo vệ bởi một ống làm khô như được nêu trong Hình A.2. Kết nối giữa bình chứa và buret là khớp nối núm, được gắn dính với ống neopren.

A.3 Bình chuẩn độ

Bình này thích hợp với hai khớp nối thủy tinh nhám hình côn 7/16 với ống đường vào khí và ống cấp thuốc thử, khớp nối thủy tinh nhám hình côn 5/13 với đường ra khí và bộ kết nối vận được đối với cực. Nếu yêu cầu, có thể thực hiện kết nối thêm, tại một góc trên cạnh của bình, cho septum.

Không được bôi trơn các khớp nối thủy tinh nhám (việc làm kín được thực hiện bởi thuốc thử vì bình chuẩn độ được lắc để làm ướt các bề mặt bên trong). Ống đường vào khí có đường kính trong là 2,5 mm và kéo dài đến phạm vi 5 mm của đế bình. Một ống dẫn mềm từ buret được vuốt bé lại thành vòi nhỏ, có đường kính trong 0,2 mm, để ngăn ngừa khuếch tán của thuốc thử vào bình chuẩn độ.

CHÚ THÍCH 13: Ống dẫn từ buret bằng polyetylen mềm dẻo là cần thiết sao cho bình có thể lắc không bị khuấy động các kết nối bất kỳ. Trong suốt quá trình sử dụng bình thường, sự khuếch tán của hơi ẩm qua ống không đáng kể. Đôi khi thuốc thử còn lại trong ống, nên rửa kỹ trước khi sử dụng.

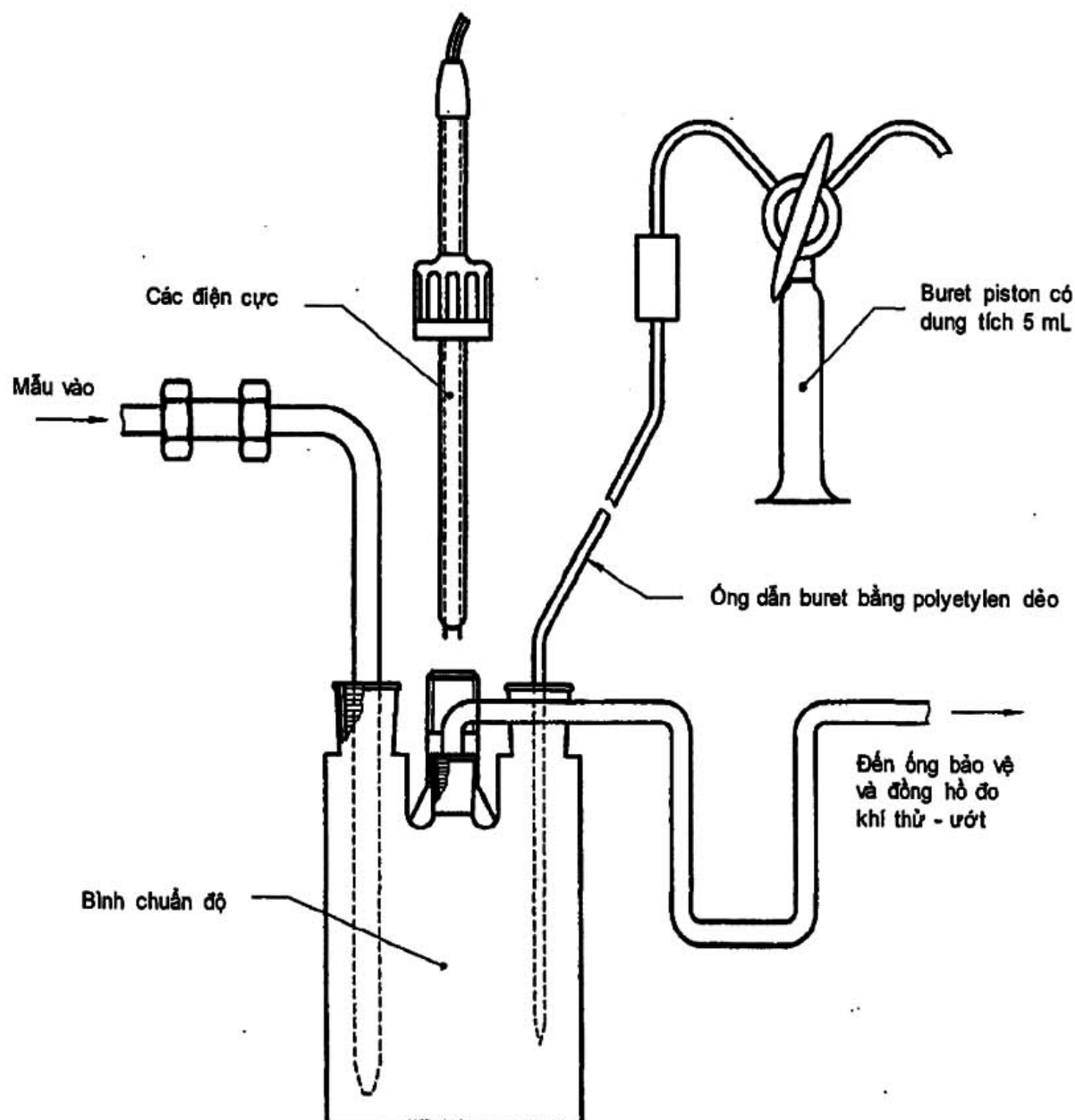
A.4 Đế

Đế thiết bị có mạch điện sơ đồ được trình bày trong Hình A.3 và máy khuấy từ.

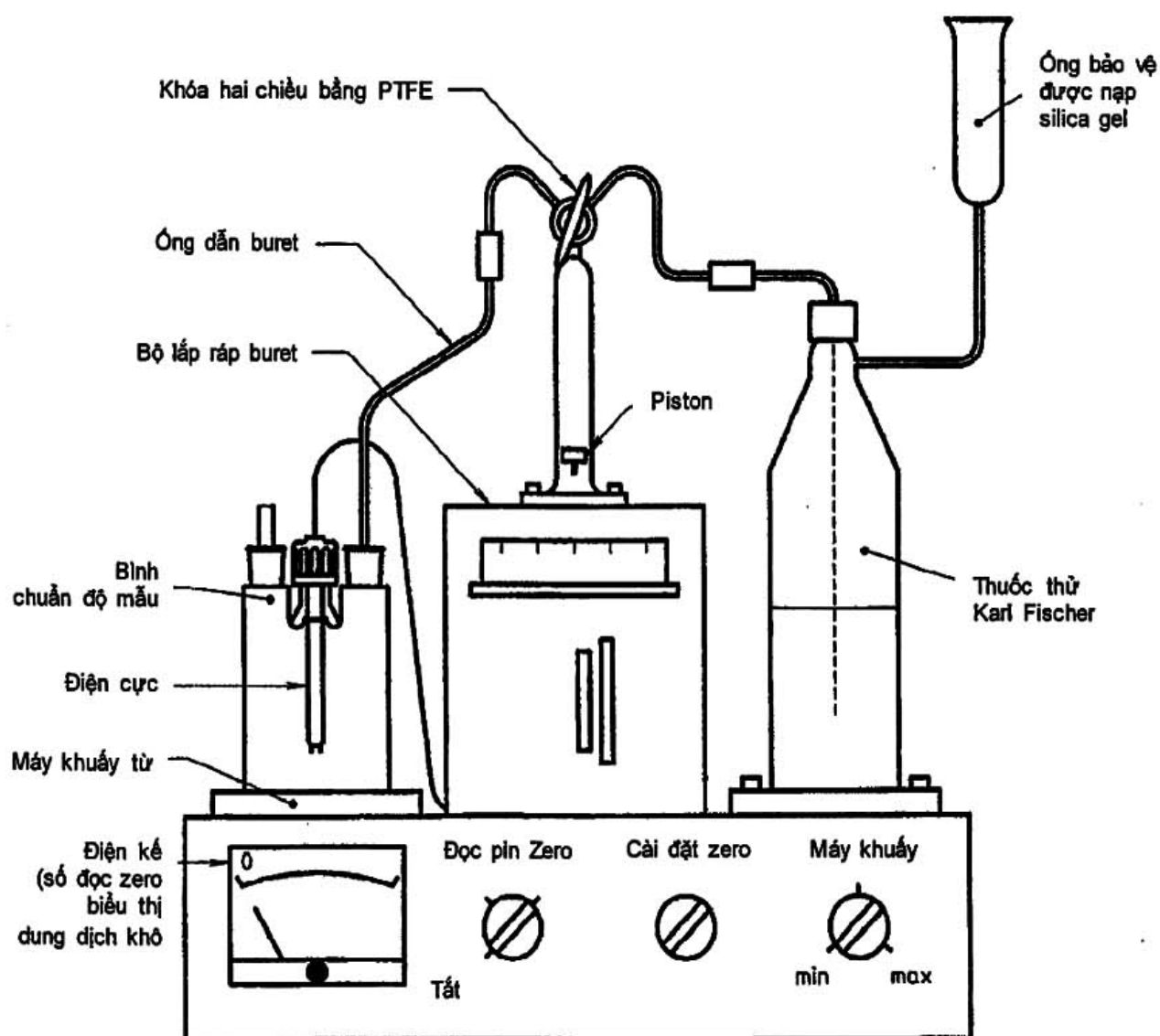
CHÚ THÍCH 14: Chức năng điện như sau:

Khi có lượng dư nước thì các điện cực bị phân cực và trở kháng đi qua chúng trở thành chuỗi giống như bộ điện trở 1 M Ω . Do vậy vôn kế biểu thị khoảng 0,5 V. Khi có lượng dư thuốc thử Karl Fischer, thì các điện cực bị khử phân cực và trở kháng đi qua chúng trở nên rất nhỏ so với bộ điện trở 1 M Ω . Bấy giờ vôn kế sẽ biểu thị 0 V. Mạch điện đưa ra dấu hiệu điểm cuối rõ nét hơn rất nhiều dòng điện đang đo mạch.

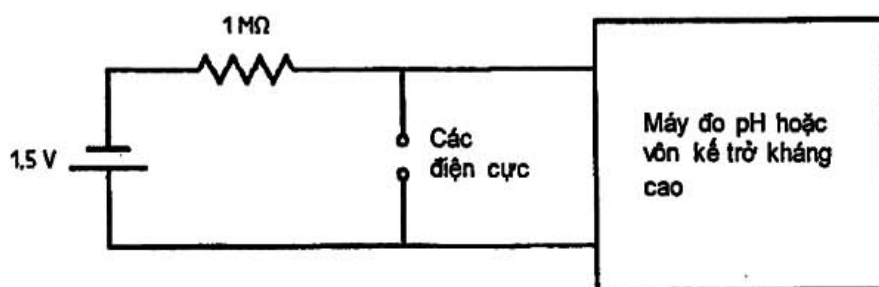
CHÚ THÍCH 15: Kinh nghiệm cho thấy rằng cần sử dụng thanh khuấy từ có chiều dài từ 20 mm đến 25 mm để đảm bảo trộn đều các chất trong bình.



Hình A.1 – Chi tiết bình chuẩn độ



Hình A.2 – Thiết bị chuẩn độ – Bộ lắp ráp điện hình



Hình 3 – Sơ đồ mạch điện