这一国际标准是根据世界贸易组织贸易技术壁垒(TBT)委员会发布的《关于制定国际标准、指南和建议的原则的决定》中确立的国际公认的标准化原则制定的。

产品名称：D6304-20

试验的标准试验方法
滴仑法测定石油产品、润滑油和添加剂中的水分[1]

本标准以固定名称D6304发布；指定后的数字表示原始采用年份，或者在修订时，表示最后修订年份。括号中的数字表示上次重新批准的年份。上标标（′）表示自上次修订或重新批准后发生的编辑更改。

本标准已被美国各机构批准使用。美国国防部。

1. 适用范围*

1.1 本试验方法包括使用自动化仪器直接测定石油产品和碳氢化合物中的夹入水。该测试方法还包括对从样品中热去除的水并用干燥的惰性气体扫入卡尔·费切尔滴定单元的间接分析。硫化物硫醇（S^-或H_2S）、硫和其他化合物都会干扰本试验方法（见第6节）。该方法的精度说明包括程序A的标称范围为20mg/kg至25 000 mg/kg，程序B为30mg/kg至2100mg/kg，程序C为20mg/kg至360mg/kg。

1.2 本试验方法用于商用的卡尔·费舍尔试剂，并测定添加剂、润滑油、基础油、自动传输液、碳氢化合类溶剂和其他石油产品中的水。通过适当选择样本量，该测试方法可用于测定从mg/kg到水平浓度百分比的水。

1.3 以国际单位表示的数值应视为标准。本标准中不包括其他计量单位。

1.4 本标准并不声称要解决与其使用相关的所有安全问题。本标准的用户有责任建立适当的安全、健康和环境实践，并在使用前确定法规限制的适用性。

1.5 这一国际标准是根据世界贸易组织贸易技术壁垒(TBT)委员会发布的《关于制定国际标准、指南和建议的原则的决定》中确立的国际公认的标准化原则制定的。

2. 所引用的文件

2.1 *ASTM标准：*[2]

D1193试剂水技术规范

D1298用水压计法测定原油和液体石油产品的密度、相对密度或API比重的试验方法

D4052用数字密度计测定液体的密度、相对密度和API重力的试验方法

D4057石油石油产品手动取样操作规程

D4175有关石油产品、液体燃料和润滑油的术语

D4177石油石油产品自动取样实施规程

D5854石油产品液体样品混合处理规程

D6299应用统计质量保证和控制图表技术来评估分析测量系统性能的实施规程

D6300在石油产品、液体燃料和润滑油的试验方法中使用的精度和偏差数据的测定的操作规程

E203卡尔费舍尔滴定水试验方法

E1064库仑卡尔滴定法测定有机液体中水的试验方法

3. 使用的术语

3.1 有关一般术语，请参见术语D4175。

4. 试验方法汇总表

4.1 这种方法使用卡尔·费舍尔滴定法来确定样本中的水量。一种库仑测量装置被用于为阳极处的卡尔·费切尔反应产生碘。当所有的水都被滴定时，过量的碘被电测量终点检测器检测到，滴定是

[1]本试验方法由ASTMD02石油产品、液体燃料和润滑油委员会管辖，并由液体燃料和润滑油分析D02.06小组委员会直接负责。

当前版于2020年12月1日获得批准。2021年1月出版。最初于1998年获得批准。上一版本于2016年被批准为D6304-16ε[1]。部门：10.1520/d6304-20.

[2]有关参考的ASTM标准，请访问ASTM网站，www.astm.org，或联系ASTM客户服务部service@astm.org.有关ASTM标准手册卷信息，请参阅ASTM网站上的标准文件摘要页。

***本标准的末部分**

版权所有©ASTM国际，巴尔港路100号，邮箱C700，西康肖霍肯，宾夕法尼亚州19428-2959。美国

已终止。根据该反应的化学计量法，1摩尔碘与1摩尔水发生反应；因此，根据法拉第定律，水量与总积分电流成正比。

4.2 在程序A中，将试样的代表性部分直接注入滴定单元。本程序仅推荐适用于无预期干扰的低粘度样品（第5节）。

4.3 程序B和C可用于分析适合程序A的样品、不易溶解于卡尔费舍尔试剂、粘性样品或预期干扰卡尔费舍尔反应的样品。这些程序可以使用水烤箱配件或水蒸发器附件。

4.3.1 在程序B中，将样品的代表性部分放入密封的玻璃瓶中，并在烤箱中加热，将存在的水提取到瓶的头空间。头部空间的蒸发水通过干燥的非反应载体气体携带到卡尔费舍尔滴定电池，其中水被滴定。共溶剂可用于增强从样品中的水提取能力。

4.3.2 在程序C中，试样的代表性部分被注入水蒸发器附件中的加热溶剂或矿物油中，蒸发的水通过干燥的非反应载体气体输送到卡尔费舍尔细胞，其中水被滴定。

4.4 对于可通过所有程序进行分析的样品，裁判程序为A。

5. 重要性和使用情况

5.1 在石油产品的制造、购买、销售或转让过程中，了解含水量非常重要，以帮助预测其质量和性能特性。

5.2 水分的存在可能导致过早腐蚀和磨损、碎片负载的增加，导致润滑的减少和过滤器的过早堵塞、添加剂作用的阻抗以及有害细菌生长的不良支持。

6. 干扰情况

6.1 一些与缩合或氧化还原反应相关的一类物质和化合物干扰了用卡尔·费舍尔滴定法对水的测定。

6.1.1 已知以下类型的化学物质会干扰卡尔·费舍尔类型的分析：硫醇、硫化物、胺、酮、醛、氧化和还原剂，以及一些有机金属化合物。

6.1.2 有关干扰用卡尔·费舍尔滴定法测定水的物质的更多信息，请参见试验方法E203。如果使用适当的试剂，就可以克服一些干扰，如酮。

6.2 在石油产品中，最常见的干扰作用是硫醇和硫化物。在硫含量低于500mg/kg时，当水浓度大于0.02质量%时，来自这些化合物的干扰不显著。的实验尚未确定硫醇和/kg至200mg/kg范围内的硫化物干扰对卡尔费舍尔滴定水的意义。然而，在这些低水浓度下，干扰可能对硫浓度大于500mg/kg的硫醇和硫化物的影响显著。

6.3 使用水蒸发器附件（程序B和C）的间接分析可尽量减少干扰。

6.3.1 高于适当的提取温度可能会导致样品分解，从而导致化学干扰。这些干扰可能会导致错误的高结果。

6.4 在附录X1中给出了获得可靠结果的有用提示。

7. 仪器设备

7.1 库仑自动滴定器，由一个控制单元、滴定容器、双铂感应电极、发电机电极组件和磁性搅拌器组成。该仪器被设计成化学测量生成碘，使碘与样品溶液中的水发生化学测量反应。产生该试剂所需的电的库仑被转化为微克的水，这是通过一个直接的数字读数来获得的。可使用有和无隔膜的测量单元。

7.2 水烤箱配件--一种独立的或自动化的装置，将样品称重到小瓶中，用隔膜盖密封，并插入烤箱中加热样品。挥发性水使用干载体气体通过传输线传输到库仑滴定单元，在那里滴定含水量。详见附录X2，图。X2.1.

7.3 水蒸发器附件--一种装置，将测量样品转移到矿物油或其他合适溶剂的加热容器中，挥发的水通过干燥输送气体输送到库仑滴定单元，使水含量滴定。详见附录X2，图。X2.2.

7.4 气密注射器，配有适当长度的套管针，可将样品引入滴定室或从滴定室中去除多余的溶液（见注1）。注射器的体积将取决于样本大小，建议样本至少占注射器体积的25%。如果使用塑料注射器，该材料必须与样品基质兼容。

注1：如果使用玻璃注射器，建议在清洗后用干燥的甲醇或乙醇清洗，然后在烤箱中干燥并储存在干燥器中

7.5 烤箱，适合干燥玻璃器皿。

7.6 描述器，标准实验室类型，带颜色变化指示器。

7.7 *分析平衡，重量可达到60.0001g。*

7.8 玻璃瓶，用于与程序B中的烤箱附件一起使用。

7.9 *炉盖（压接或螺钉盖），与程序B中的烤箱附件一起使用。*

ASTM国际公司版权所有（保留所有权利）；美国东部时间2021年7月26

8. 试剂和材料

8.1 试剂的纯度——除非另有说明，否则所有试剂都应符合美国化学学会的分析试剂委员会的规范。[3]可以使用其他等级，只要首先确定试剂具有足够高的纯度以允许使用，而不降低测定的准确性。

8.2 水的纯度——除非另有说明，否则提及的水应理解为符合规范D1193或更高标准的II型或III型试剂水。

8.3 卡尔菲舍尔试剂-商用卡尔菲舍尔(KF)试剂和各种试剂系统可与自滴定器一起测定水。传统上，吡啶是用于KF试剂的有机碱。无吡啶配方，是大多数KF仪器制造商使用其设备的首选。无吡啶的试剂比含有吡啶的试剂毒性更小，气味更少，而且也更稳定。建议尽可能使用无吡啶的试剂。库仑滴定通常需要两种试剂溶液：一种阳极酸和一种阳极石或发生器溶液。然而，通过使用集成细胞或无隔膜细胞，可以使用包含KF滴定所需的所有试剂的单一溶液。

8.3.1 天主糖溶液-含铵盐和甲醇。

8.3.2 乙醇石溶液——含有碘化物、二氧化硫和合适溶剂中的缓冲液。

8.3.3 一种成分溶液——含有碘化物、二氧化硫、缓冲液和合适溶剂中的碱。如果制造商规定，该溶液可用作具有无隔膜发电机电池的库仑系统中的唯一溶液，或作为隔膜电池中的阳极溶液

8.3.4 如果要分析的样品含有酮，使用商用的试剂。

注2-一些实验室将酮抑制试剂作为其标准分析程序的一部分，因为实验室通常不知道样品中是否含有酮。

8.4 建议采用有机溶剂制备的质量和0.1%的水标准。可使用其他浓度的制备标准。可含有5%水的烤箱配件标准。在选择标准时，请咨询烤箱附件制造商。

8.5 二甲苯，试剂级，小于200mg/kg的水，通过分子筛进行干燥（警告-易燃性。蒸汽有害）。

8.6 白色矿物油，也被称为石蜡油或矿物油。

8.7 *分子筛或其他合适的干燥剂。*

8.8 *甲苯-试剂级，小于200mg/kg水（警告-易燃性。蒸汽有害）。*

8.9 氮气—在程序B和C中用作将水分输送到卡尔费切尔滴定容器的载体。也可使用其他干式气体。

9. 安全注意事项

9.1 这些试剂含有以下一种或多种物质：碘、有机碱、二氧化硫和甲醇或其他酒精。混合试剂并从滴定室去除溶液时，佩戴耐化学手套。注意小心，避免吸入试剂蒸汽或试剂直接接触皮肤。

10. 取样方法

10.1 取样定义为获取代表任何管道、水箱或其他系统内容的标志，并将样品放入容器中供实验室或测试机构分析所需的所有步骤。

10.2 实验室样品——通过此试验方法提交给实验室或试验设备进行分析的石油产品样品。只能使用按照实践D4057和D4177中的规定获得并按照实践D5854进行处理和混合的代表性样品来获得实验室样品。

注3—实验室样品的例子包括手动取样的瓶子、自动取样器的容器以及存放先前分析产品的储存容器。

10.3 试验样品-从实验室样品中获得的分析。无论样品的类型如何，都建议采用均匀化步骤。

注4：测量代表性分析样品可能有必要具有同源性。

10.3.1 始终小心，避免样品容器、大气或输送设备的湿气污染样品。

10.3.2 在进行样品测试之前，验证样品是否为单相。如果超过溶解度极限，水可以与碳氢化合物分离。溶解度极限取决于样品的组成、浓度水平和温度。如果混合后发生相分离，则样品不适合进行测试。

注5：一旦从原始容器中抽取样品，可使用试样的整个部分进行分析，或处理多余的部分。不应将其重新引入到原始样品容器中以供将来使用。

11. 设备的准备

11.1 按照制造商的说明进行精密自动滴定器和附件的准备和操作。

[3]ACS试剂化学品，试剂和标准级参考材料的规范和程序，美国化学学会，华盛顿特区。有关美国化学学会未列出的试剂测试的建议，请参阅实验室化学品模拟标准，BDHLtd.，普尔，多塞特，英国，和美国药典和国家配方，美国药典公约公司(USPC)，洛克维尔，马里兰州。

ASTM国际公司版权所有（保留所有权利）；美国东部时间2021年7月26

11.2 按照制造商建议密封容器的所有接头和连接，以防止大气水分进入装置。

11.3 将卡尔菲舍尔阳极溶液添加到阳极（外部）隔室中。将解决方案添加到制造商推荐的级别。

11.4 使用带有隔膜的发电机电极时，将卡尔费切尔阴极溶液添加到阴极（内部）舱。将溶液添加到阳极室内溶液水平以下2mm至3mm的水平。

注6：在使用无隔膜发电机电极时，不需要使用阴极溶液。

11.5 库仑滴定装置的调节：

11.5.1 打开装置，启动滴定单元的磁性搅拌器，以实现平稳的搅拌动作。通过预滴定容器中的任何水分，来调节滴定容器，直到达到基线小于仪器制造商建议的最大值。

11.6 水蒸汽配件的调节——除11.5之外，水蒸发器附件的调节条件如下：

11.6.1 根据制造商的建议和样品要求，调整温度和气体流量。

11.6.2 允许对滴定单元中蒸发器附件的残余水进行滴定，直到达到终点且基线低于制造商的建议值。

12. 对系统性能的验证

12.1 库仑自动滴定器根据制造商进行的验证程序可能会有所不同。如果使用，请参考压力计和烤箱附件或水蒸发器的操作手册。稳定、预先包装的用水标准，适合使用。最好使用接近样品中相同水位的标准溶液来验证系统性能。

12.2 由于试剂性能随使用而下降，应按照设备制造商建议的商用用水标准定期监测。在没有这种情况下，建议的间隔最初使用新鲜试剂，每天分析测试样本，每十次测定后进行一次分析。如果测量值超过已知量的65%，在进行样品分析之前，采取适当的纠正措施将验证样本值回到可接受范围（见注7）。

注7-按照制造商的说明了解标准恢复不良的可能原因。如果使用，这可能需要更换试剂溶液，或使用烤箱附件（程序B）或水蒸发器附件（程序C）识别和纠正问题。

12.2.1 建议根据公认的指导方针建立和维护一个控制图。实践规程D6299可用于此目的。

13. 程序A（直接注射）

13.1 准备第11节所述的自动滴定器，并按照第12节所述验证系统性能。

表1根据预期含水量得出的推荐试验样本量

注1：本表包括超过程序B和程序C范围的预期水浓度。

预期的水量浓度，%	样本量 g 或 毫L	滴水 μg
0.001至<0.01	5	50至500
0.01至<0.03	3	300点至900点之间
0.03至<0.07	1	300至700个
0.07至<0.1	0.5	350至500
0.1至<0.5	0.25	250至1250
0.5至2.5	0.1	500至2500

13.2 将试样添加到库仑滴定容器中，如下：

13.2.1 使用适当容量的清洁、干燥的注射器（见表1和注5），提取并丢弃，以浪费部分试样。立即取出试样的另一部分，擦拭针头以去除多余的样品，称重注射器，将样品和注射器的重量记录到最接近的0.1mg，或将天平皮至零。

13.3 开始滴定，将针插入入口端口隔膜，注意将试样转移至滴定试剂，而不是滴定至与液体接触以外的滴定容器部位。取出注射器，记录重量最接近0.1mg。如果注射器和样品标记为零，天平上显示的负重量为样品重量。如果记录注射前的注射器和样品重量，减去样品和注射器的重量作为样品重量。

13.4 达到终点后，记录滴定的微克水或由滴定器计算出的mg/kg（或%）水

注8：如果样品中水的浓度完全未知，建议开始使用一小部分试样，以避免过度滴定时间和试剂耗尽。必要时可进一步调整准尺寸。

13.4.1 当滴定完成并达到稳定基线时，可根据13.2.1添加其他试样。

13.5 当样品分析或验证出现问题，或滴定单元被污染时，清洁库仑滴定容器和发生器电极，更换X1.2.7中建议的试剂，制备第11节所述的装置，并按照第12节所述的方式验证系统性能。

14. 程序B（烤箱附件）

14.1 准备第11节所述的自动自动滴定器，并根据制造商说明调整氮气或其他干燥、非反应载流气体流量。将蒸发室加热至适合特定产品类型的温度。推荐的最低烤箱温度为90° C。甲苯等共溶剂可用于协助回收水。遵循制造商的说明，并采取适当的安全预防措施。确保

ASTM国际公司版权所有（保留所有权利）；美国东部时间2021年7月26

所选择的烤箱温度足够高，可以在不降解样品的情况下去除水分。有关选择适当提取温度的详细信息，请参见X1.5.3。

注9—用于确定程序B精度的2019年ILS使用以下样品类型的提取温度为150° C：润滑油添加剂、自动变速器油、基础油、生物柴油、压缩机润滑油、超低硫柴油、齿轮油、液压油和涡轮油。

14.2 如果使用小瓶空白测定，必须说明样品瓶和共溶剂中的水分。

14.2.1 小瓶空白值通过运行一系列密封瓶确定。如果使用共溶剂，则使用与样品相同体积的共溶剂测定空白。

注10：小瓶空白与小瓶和瓶盖内部吸收的水量以及小瓶内空气的湿度直接相关。因此，除非取下瓶盖，并且小瓶内部可以平衡实验室中的湿度条件。

14.2.2 用于分析样品片的温度和气体流量必须相同。

14.2.3 应每天或在样品分析之前确定小瓶空白。

14.2.4 按照制造商的操作说明分析小瓶空白片。

14.2.5 记录每个空白测定值的水的质量（微克）。空白值将用于计算样品中的水质。

注11—为达到最佳精度，小瓶空白处用微克滴定的水量应小于样品中滴定的水量的一半。

14.3 使用表1将试样称重到未使用的小瓶中，并将重量记录到0.0001g。根据制造商指示密封小瓶。

注12：如果样品中水的浓度完全未知，建议开始使用一小部分试样，以避免过度滴定时间和试剂耗尽。必要时可进一步调整准尺寸。

注13——样品尺寸>0.5g可能需要使用共溶剂或地下气体清洗，以成功去除测试样品中的水分。

14.4 使用表1将试样称重到未使用的小瓶中，并将重量记录到0.0001g。根据制造商指示密封小瓶。

注14——样品尺寸>0.5g可能需要使用共溶剂或地下气体清洗，以成功去除测试样品中的水分。

14.5 在适当温度下分析试样，释放水分。温度梯度可用来确定可供分析的适当温度。详见图。X1.1.

14.6 记录滴定的微克水。

14.7 根据制造商的指示，设置KF滴定容器和烤箱装置，为下一个样品做准备，以确保系统干燥。（警告：离开烤箱组件时，样品瓶很热。使用适当的P防护E处理热瓶。）

14.8 当样品分析或验证出现问题，或滴定单元被污染时，清洁库仑-氮滴定容器和发电机电极，更换X1.2.7中建议的试剂，制备第11节所述的装置，并验证第12节所述的系统性能。

15. 程序C（水蒸发器或油蒸发器附件）

15.1 . 按照第11节所述制备库仑自动滴定器，向蒸发器附件中添加白色矿物油、甲苯或制造商推荐的合适溶剂的量。根据制造商的说明，调整通过蒸发室的非反应性载体气流。将热蒸发室加热至仪器制造商建议的特定产品类型的温度。

注15-使用甲苯或其他溶剂时，遵循制造商说明并采取适当的安全考虑。确保所选择的温度足够高，可以蒸发共沸物，而不会使样品降解。

注16-在开始测量前，在装置的调节阶段将添加的白色矿物油、二甲苯、甲苯或其他溶剂干燥。无空白值的蒸发器（预处理后直接将样品加入蒸发器容器）应用于极小浓度的水。

15.2 将试样加入蒸发器容器，如下：

15.2.1 使用适当容量的清洁、干燥的注射器（见表1和注5），提取并丢弃，以浪费部分试样。立即取出试样的另一部分，擦拭针头以去除多余的样品，称重注射器，将样品和注射器的重量记录到最接近的0.1mg，或将天平皮至零。

15.3 开始滴定，将针插入蒸发器室的入口间隔或插孔，注意试样转移到蒸发室，而不是进入与液体接触以外的部位。取出注射器，记录重量最接近0.1mg。如果注射器和样品标记为零，天平上显示的负重量为样品重量。如果记录了注射前的注射器和样品重量，则在样品引入后减去样品和注射器的重量，以计算样品重量。

注17-如果水的浓度完全未知，建议从一个小的试样开始，以避免过度的滴定时间和试剂的耗尽。必要时可进一步调整准尺寸。

15.4 到达终点后，记录滴定的微克。

15.5 当滴定完成并达到稳定基线时，可根据15.2.1添加其他试样。根据制造商的说明，设置KF滴定容器和共沸水蒸发器装置，为下一个样品做准备，以确保系统干燥。

15.6 根据制造商说明排出和补充共沸蒸发器室。

ASTM国际公司版权所有（保留所有权利）；美国东部时间2021年7月26

15.7 当样品分析或验证出现问题，或滴定单元被污染时，清洁库仑滴定容器和发生器电极，更换X1.2.7中建议的试剂，制备第11节中所述的装置，并验证第12节中所述的系统性能。

16. 质量控制检查

16.1 通过分析代表典型分析样品的QC样品，确认仪器或程序的性能。如果常规分析大量样品，则应提高质量控制频率。如果分析采用统计控制，则可降低QC频率。可使用控制图表技术对这些QC样本的结果进行分析[4]或其他统计技术。如果确定的QC样品结果导致实验室失控，如超过实验室的控制限制，则调查并采取纠正措施，在继续前重新控制测试。应在预期使用期间提供充足的质量控制样品材料，并且在预期储存条件下应均匀和稳定。在监测测量过程之前，该方法的用户需要确定QC样品的平均值和控制限值。按ASTM方法精度检查QC样品精度，确保数据质量。

17. 计算方法

17.1 计算样品中含水量如下：

含水量，mg/kg5 ~μg水2B! 5 ~μg水2B! (1)
~W12W2! W

含水量，质量百分比5 (2)

~μg水2 B! ~μg水2B!
~W12W2! 310000 5 W310000

含水量，体积百分比5 (3)

含水量，质量百分比3 样品密度 / 在t处的水的密度

其
中：

t =试验温度，
W1注射前样品和注射器的=质量，单位为克，W2注射后样品和注射器的=质量，单位为克，W =净样本质量，和
B =μg空白测定水（程序B）。

19.2.1 密度可使用试验方法D1298和试验方法D4052等试验方法进行测量。如果密度以g/mL为单位测量，则在测试时的水密度
假设温度为1g/mL，平方2。

[4]ASTMMNL7，《数据控制图分析展示手册》，第6版，第3节：个人控制图》，ASTM国际，W.康索霍肯，宾夕法尼亚州。

18. 报告报告

18.1 报告水浓度值小于1000mg/kg或0.1%；该值等于或大于1000mg/kg或按质量或体积计算的0.1%。

18.2 报告通过试验方法D6304、程序A、程序B或程序C获得的水浓度。

19. 精度和偏差[5]

19.1 该测试方法的精度是由多达16个实验室提交的实验室间结果的统计检查确定的，使用实践D6300测试了12种材料，一式两份，结果如下。[6]

19.1.1 可重复性——在测试方法的正常和正确操作中，在短时间内对相同操作材料使用相同设备的两个独立结果之间的差异将超过以下值，其概率约为5%（长期为20例之一）：

程序A，可重复性，= 0.9810*X^0.7055mg/kg程序B可重复性
= 5.0429(X+2.5001)^0.4229mg/公斤程
序C可重复性= 0.6041*X^0.8055mg/公斤

其中，X是这两个结果的平均值。

19.1.2 可重复性——不同操作员使用相同的试验方法，不同的试验结果之间的差异将超过以下值，试验方法的概率约为5%（长期为201）：

程序A可再现性= 2.3362*X^0.7055mg/kg程序B再现性=
21.727(X+2.5001)^0.4229mg/kg程序C
再现性= 1.0938*X^0.8055mg/千克

其中，X是这两个结果的平均值。

19.1.3 程序B的精度是使用
以下样品类型的提取温度为150° C：润滑剂添加剂、自动变速器油液、
基础油、生物柴油、压缩机润滑剂、超低硫磺
柴油机、齿轮油、液压油和涡轮机油。

19.2 应用精度函数（r和R）以及报告目的的有效测试结果的范围为：

程序A：

保留的ILS样本平均= 20mg/kg最高保
留ILS样本平均= 24 000 mg/kg
最低试验结果= 1毫克/千克
最高测试结果= 26 876 mg/千克

程序B：

保留的ILS样本平均= 33mg/kg最高
保留ILS样本平均= 2094mg/kg最
低试验结果= 4毫克/千克
最高测试结果= 2646毫克，/千克

[5]支持数据已提交至ASTM国际总部，并可通过请求提交研究报告RR：D02-1436来获得。请联系ASTM客户服务中心service@astm.org.

[6]支持数据已提交到ASTM国际总部，并可通过请求提交研究报告RR：D02-2013来获得。请联系ASTM客户服务中心service@astm.org.

ASTM国际公司版权所有（保留所有权利）：美国东部时间2021年7月26

程序C：

保留的ILS样本平均=	20mg/kg最
高保留ILS样本平均=	359毫克/kg
最低试验结果=	8毫克/千克
最高测试结果=	484毫克/kg

20. 关键词

20.1 库勒滴定卡尔费舍尔烘炉卡尔费舍尔滴定水蒸发器

项目附录

（非强制性信息）

X1.库洛米卡尔菲舍尔水分析的有用提示

X1.1建议采取以下预防措施，通过本试验方法获得准确准确的结果。在测试方法的文本中也描述了其中一些建议，但在这里编译以供参考。

X1.2对程序A、B、C的建议：

X1.2.1已知以下类型的化学物质会干扰卡尔·费舍尔类型的分析：硫醇、硫化物、胺、酮、醛、氧化和还原剂以及一些有机金属化合物。一些干扰可以通过添加适当的试剂来消除，例如，添加苯甲酸或琥珀酸的醛和酮干扰。

X1.2.1.1在低水浓度（<0.02%为质量）时，硫醇和硫化物（>500mg/kg为硫）的干扰可能显著（见试验方法E203）。

X1.2.2所有设备都应小心防潮。清洗后，用无水甲醇或2-丙醇清洗所有的注射器、针头和称重瓶。然后在烤箱里干燥，储存在干燥器里。

X1.2.3在卡尔费舍尔电池的初始调节期间，可能是由于滴定容器内壁潮湿的高背景电流。用电解液通过轻轻摇晃容器或更剧烈地搅拌来清洗内部。

X1.2.4虽然库仑滴定不需要标准化，但试剂性能随着使用而恶化，应按照设备制造商建议的商用用水标准定期监测。在没有这一点的情况下，建议的间隔最初使用新鲜试剂，每天分析测试样品，然后每十次测定一次。

X1.2.5若样品中水的浓度未知，建议开始使用一小部分试样，以避免滴定时间过长和试剂耗尽。必要时可进一步调整准尺寸

X1.2.6<50.0μg的回水率可降低精度。当要求最高精度时，重新运行具有较大样本量的测试样本，除非已采取最大样本量或矩阵问题干扰。

X1.2.7任何出现下列情况之一时，清洁库仑滴定容器和发电机电极，更换阳极溶液（如使用阴极溶液）和然后准备第11节所述的装置，并按照第12节所述来验证系统性能：

X1.2.7.1持续较高且不稳定的背景电流或漂移。

(1) 如果问题持续存在，则可使用另一批KF试剂。

(2) 检查发电机和感应电极触点。有缺陷的接触方式可能会导致错误。

X1.2.7.2阳极室或样品隔相分离覆盖电极。

(1) 如果滴定容器受到样品的污染，则用二甲苯彻底清洁阳极和阴极隔室。切勿使用丙酮或类似的酮。

(2) 当使用带有隔膜的卡尔·费切尔滴定单元时，分离容器隔室的冰箱可能会被样品残留物堵塞（滴定电流不可登记）。在此种情况下拆卸设备，并按照制造商的说明清洗碎屑。

X1.2.7.3加入滴定容器的样品总量超过阳极室溶液体积的四分之一。

X1.2.7.4滴定容器中的溶液使用寿命超过一周。

KF试剂污染/耗尽：更换溶液，可能使用不同批次。

检查电气触点；有缺陷的触点会导致测量信号不稳定。

X1.3对程序A的建议：

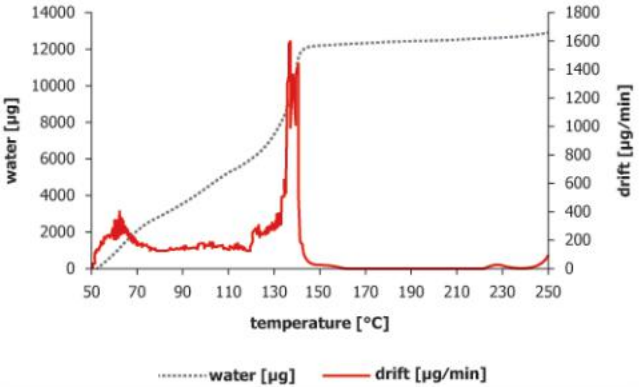
X1.3.1在顶部15mm范围内尽快填充干冷样品瓶，并立即密封。

X1.3.2用干注射器从瓶中取出样品样品后，用注射器将样品瓶注入干气体，置换取出的样品空隙。

X1.3.3用样品冲洗清洁干燥注射器至少三次，然后注入滴定容器。

X1.4对程序B、C的建议：

X1.4.1从程序B和程序C中的试验样品中回收的水的数量和精度可能受到萃取水温度和程序B中的共溶剂或萃取剂以及程序C中的不同油或溶剂的影响。



图中示。X1.1酒石酸钠二水合物的温度梯度（2° C/min），显示释放水量和相关漂移值作为温度的函数

X1.4.2高于适当的提取温度可能导致样品分解，导致X1.2.1中所述的化学干扰。这些干扰可能会导致错误的高结果。

X1.5对程序B的建议：

X1.5.1相对空白—通过使用样品分析的相同设置和提取温度的方法分析一系列空样品瓶，确定相对空白的值。如果使用共溶剂来帮助提取水，则溶剂的代表性部分包含在空白瓶中。该值用于纠正样品瓶表面吸收的大气水和样品瓶中捕获的空气中的湿度。

X1.5.1.1对于样品测定，如果至少一半的瓶充满样品（和共溶剂），从空瓶确定的空值将大于由于空气容量及其相关湿度应从样品中减去的值。为了获得正确的结果，应计算由样品位移的空气的水分含量，并从滴定期间测量的水质中减去。

X1.5.2针定位—用于引入干燥载体气体的进口针可位于样品瓶内样品液位上方或以下的头部空间。X1.5.2.1将针放置在小瓶头部（高于液位）可能有助于防止针堵塞，并为许多人提供足够的水回收样本。

X1.5.2.2将针定位在液体样品的水平以下，便于样品的混合，并可帮助将水输送到载体气体中。

X1.5.2.3用于将水输送到卡尔菲舍尔电池的出口针必须放置在液体液位以上，以防止输送管道堵塞或卡尔菲舍尔电池的样品污染。

X1.5.3提取温度——提取温度应足够高，能够有效地从测试样品中提取水，同时不会导致样品分解。

X1.5.3.1在2019年的ILS中采用了150° C的提取温度，用于开发程序B的精度说明，适用于许多样品。

X1.5.3.2使用共溶剂时，建议在或略高于共溶剂沸点的提取温度。

X1.5.3.3由于潜在的化学干扰，含有在150° C下热不稳定的成分的样品类型可能需要在较低的低温下运行。

X1.5.3.4温度高于150° C，可用于在较高温度下不分解的样品类型。

X1.5.3.5温度曲线可能有助于确定与烤箱附件一起使用的适当提取温度（程序B）。图中示。以下X1.1显示了温度、含水量和漂移图。

（1）图中的温度曲线。X1.1可用于确定该样品类型的适当提取温度。在大约150° C的温度下，温度足够高，水无需样品分解。在大约220° C的温度下，随着样品开始分解，背景信号开始上升。通常提取温度应在分解开始时至少20° C。对于该样品，适当的提取温度应为150° C至200° C。

X1.5.4当观察到精度差（再现性）时，调查以下情况：

X1.5.4.1确保使用了正确的滴定值和控制参数。根据需要更新参数。

X1.5.4.2检查样品瓶密封是否正确。弯曲得太紧或太松的盖子可能会泄漏。

X1.5.4.3漂移过高：关闭气流。

ASTM国际公司版权所有（保留所有权利）；美国东部时间2021年7月26

(1) 如果漂移值降低：检查是否使用载体气体，分子筛未耗尽。检查针头系统和/或输送管是否有污染，用水清洗，并用甲醇冲洗。在使用前，请先干燥这些组件。

(2) 如果漂移值不改变：检查滴定单元、隔膜和/或密封是否泄漏，发电机电极分子筛没有耗尽，条件不良，库仑滴定单元中的混合效率低。

X1.5.4.4发电机或感应电极的污染：按照制造商的说明进行清洁。

X1.6对程序C的建议：

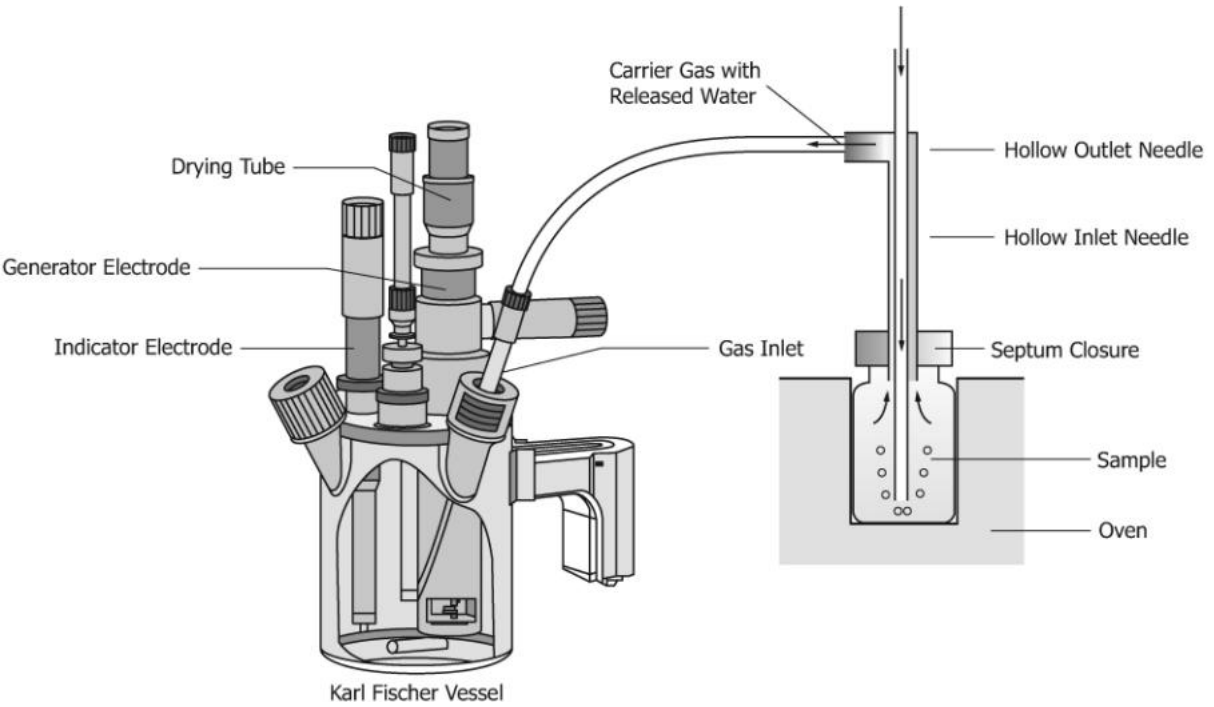
X1.6.1程序C中使用的白色矿物油是各种石油产品的合适溶剂。

X1.6.2当使用甲苯、己烷或二甲苯等溶剂时，蒸发过程中的“蒸馏”可以允许某些样品基质与溶剂一起转移。

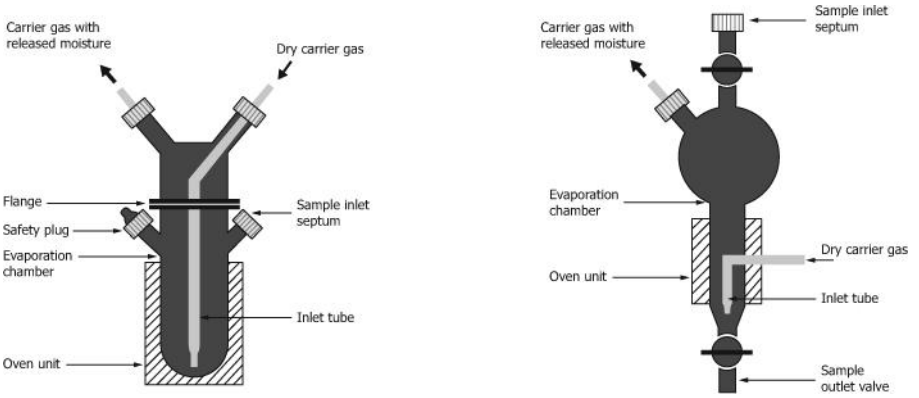
X1.6.2.1滴定容器中的液体体积可能由于蒸馏而增加。当转移到滴定容器中的样品/溶剂的总体积超过阳极室中溶液体积的四分之一时，更换阳极溶液。

X2. 工作原理说明

X2.1，详见图。X2.1和X2.2。



图中示。X2.1水烤箱配件操作原理实例



图中示。X2.2水蒸发器附件的实例

变更情况汇总表

小组委员会D02.06已经确定了自上一次可能影响本标准使用的问题（2020年12月1日）以来，本标准的选定更改的位置。（经批准的D6304-16$^{\varepsilon 1}$.）

(1) 修订整个实验室更新市场上使用的当前产品的方法。　　*(2)* 增加了新的研究报告，提供了试验方法的规定说明。

ASTM国际公司对与本标准所述任何项目相关的任何专利权的有效性没有任何立场。本标准的用户将被明确告知，确定任何此类专利权的有效性，以及侵犯此类权利的风险，完全是他们自己的责任。

本标准可随时由负责的技术委员会修订，必须每五年审查一次，如果未修订，请重新批准或撤回。本标准修订或附加标准，应提交ASTM国际总部。您的意见将在负责的技术委员会的会议上得到仔细考虑，您可以参加。如果您认为您的意见没有得到公正的听证，您应该在以下地址向ASTM标准委员会公布您的意见。

本标准版权归美国ASTM国际公司所有，巴尔港大道100号，C700邮政信箱，邮编19428-2959。通过联系上述地址或610-832-9585（电话）、610-85-832-9555（传真）单独转载本标准（单份或多份），或service@astm.org（电子邮件）；或通过ASTM网站（www.astm.org）。复印本标准的许可权也可获得来自版权许可中心，红木大道222号，邮编01923，电话：（978）646-2600；http://www.copyright.com/