



中华人民共和国国家标准

GB/T 18612—2001

原油中有机氯含量的测定 微库仑计法

Determination of organic chloride content in crude oil
by combustion and microcoulometry

2001-12-30 发布

2002-08-01 实施

中华人民共和国
国家质量监督检验检疫总局 发布

前 言

自然存在的原油中不含有机氯,但是在采油、管输等过程中,有机氯可能会混入到原油中,在炼制过程中即会产生盐酸,并在装置中积聚,对装置具有腐蚀性。因此,对石油工业来说,有一个测定原油中有机氯含量的通用方法是很重要的。

本标准等效采用美国试验与材料协会标准 ASTM D4929—1994《原油中有机氯含量测定的标准试验方法》,编写规则按 GB/T 1.1 执行。

本标准与 ASTM D4929—1994 的主要差异如下:

1. 本标准与 ASTM D4929—1994 的测定方法 A—联二苯钠还原和电位计法,只采用了测定方法 B—燃烧和微库仑计法,标准名称相应改为《原油中有机氯含量的测定 微库仑计法》;
2. 引用标准、试剂等级与计量单位均采用相应的国家标准。

本标准由中国石油天然气集团公司提出。

本标准由中国石油天然气集团公司规划设计总院归口。

本标准起草单位:大庆油田建设设计研究院。

本标准主要起草人:杨学军、侯学志、葛树生、张宏、潘广平、陈静。

中华人民共和国国家标准

原油中有机氯含量的测定 微库仑计法

GB/T 18612—2001

Determination of organic chloride content in crude oil
by combustion and microcoulometry

1 范围¹⁾

- 1.1 本标准规定了先蒸馏原油样品,然后用燃烧-微库仑计法测定石脑油馏分中有机氯含量,从而计算出原油中有机氯含量($\mu\text{g/g}$)的方法。
- 1.2 本标准适用于有机氯含量大于 $1 \mu\text{g/g}$ 的原油,不适用于总硫含量大于有机氯含量 10 000 倍的样品。
- 1.3 本标准没有提出与其应用时有关的全部安全问题。在使用前,本标准的使用者有责任制定相应的安全和保健措施,并明确其受限制的适用范围。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

- GB/T 4756—1998 石油液体手工取样法
- GB/T 6536—1997 石油产品蒸馏测定法
- GB/T 6682—1992 分析实验室用水规格和试验方法

3 方法概述

- 3.1 进行原油蒸馏,得到 204 C 前馏分油,蒸馏方法采用 GB/T 6536。馏分油用氢氧化钾和水充分洗脱,除去 H_2S 和无机氯。
- 3.2 把洗脱过的馏分油注入到含有约 80% 的氧气和 20% 的惰性气体(例如:氮气、氩气或氦气)的气流中,气体携带样品流过一个温度保持在 800°C 的裂解管,在其中有机氯转变为氯化物和氯化物,然后流进滴定池,与滴定池中的银离子反应。消耗的银离子由库仑计的电解作用进行补充,根据补充银离子所消耗的总电量得出所进样品中氯含量的测定值。

滴定池中的反应如下:



上述反应中消耗的银离子由库仑计的电解作用产生,发生器的阳极反应如下:



采用说明:

- 1) 本标准未采用 ASTM D4929—94 中有机氯测定方法 A 及其他章节中的相关内容;将第 4 章相关内容编入第 1 章 1.2 节。

第一篇 原油蒸馏和馏分油提炼

4 试剂和材料

- 4.1 甲苯:分析纯;
- 4.2 丙酮:分析纯;
- 4.3 硅酮润滑脂;
- 4.4 二次蒸馏水或去离子水:符合 GB/T 6682 规定的二级水技术要求;
- 4.5 氢氧化钾溶液:1 mol/L,用二次蒸馏水或去离子水(4.4)配制。

5 仪器与设备

- 5.1 圆底蒸馏烧瓶:耐热玻璃制造,1 L,单短颈,颈上带有 24/40 外磨口玻璃接口;
- 5.2 T 型接管:耐热玻璃制造,带有 75°角侧臂,带有 24/40 磨口玻璃接口;
- 5.3 温度计:温度范围为 0℃~300℃,最小刻度为 1℃;
- 5.4 温度计接口:耐热玻璃制造,带有 24/40 内磨口玻璃接口;
- 5.5 直型冷凝管:耐热玻璃制造,带有 24/40 磨口玻璃接口;
- 5.6 抽真空接口:耐热玻璃制造,弯成 105°角,带有 24/40 磨口玻璃接口;
- 5.7 接受罐:耐热玻璃制造,容积 250 mL,带有 24/40 外磨口玻璃接口;
- 5.8 金属夹:用于 24 号磨口玻璃接口,不锈钢制;
- 5.9 冰浴:4 L;
- 5.10 铜管:用于热交换冷却冷凝水,外径 6.4 mm,长 3 m;
- 5.11 电加热器:容积为 1 L,0 W~1 000 W 可调。

6 取样

- 6.1 按照 GB/T 4756 要求取样,样品应密闭储存,在容器中应留有一定空间。取样后及时测定。
- 6.2 样品必须充分混合,方可取试样测定。必要时可以加热样品,保证混合均匀。

7 仪器的准备

- 7.1 用甲苯和丙酮依次将所有玻璃器皿冲洗干净,冲洗后,用干氮气将玻璃器皿吹干。称量并记录圆底烧瓶和接受罐的质量,精确到 0.1 g。安装玻璃蒸馏装置,用硅酮润滑脂密封所有接口,用金属夹夹住接口,防止接口松动。按 GB/T 6536—1997 图 1,调整 T 型接管内的温度计的位置,使毛细管的底端与连接冷凝器的 T 型接管内壁底部的最高点齐平。
- 7.2 将铜管绕成线盘,装在冰浴的内部,在冰浴中心为接受罐留出空间。用 PVC 管将铜管线盘的一端与水源连接,将铜管线盘的另一端与直型冷凝管套管的低端接口连接,将冷凝管套管的高端接口与排水处相连。将冰浴用冰水混合物添满,打开循环水,保持冷凝管的温度低于 10℃。

8 试验步骤

- 8.1 将 500 mL 原油试样装入已知质量的圆底烧瓶中,称量并记录装有原油的烧瓶的质量,精确到 0.1 g。将烧瓶连接到蒸馏装置上,放在电加热器中,打开电加热器电源,开始蒸馏。蒸馏过程中,调整电加热器调钮得到大约 5 mL/min 的蒸馏速度。当温度计读数达到 204℃时,拆开并移走接受罐,结束蒸馏,再关掉并移走电加热器。称量馏出物,精确到 0.1 g。
- 8.2 将馏分油从接受罐移到分液漏斗中,用相同体积的氢氧化钾溶液(4.5)洗三遍馏分油,洗去 H₂S。再用相同体积的蒸馏水(4.4)洗三遍馏分油,洗去痕量的无机氮。将馏分油储存在干净的玻璃瓶中,

待用。

8.3 用已知质量的 10 mL 容量瓶量取 10 mL 馏分油并称量,精确到 0.1 g,计算馏分油的密度。

9 计算

9.1 馏分油的质量分数按式(1)计算:

$$w = m_n/m_c \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中: w ——收集到的馏分油的质量分数, %;

m_n ——收集到的馏分油质量, g;

m_c ——原油样品质量, g。

9.2 馏分油的密度按式(2)计算:

$$D = m/V \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中: D ——样品的密度, g/mL;

m ——样品质量, g;

V ——样品体积, mL。

第二篇 有机氯含量的测定

10 试剂和材料

10.1 反应气:氧气,高纯级(HP);

10.2 载气:氩气、氮气、氦气或二氧化碳,高纯级(HP);

10.3 冰乙酸:分析纯;

10.4 池电解液:体积分数为 70%乙酸溶液。用 300 mL 蒸馏水(4.4)与 700 mL 冰乙酸混合配制;

10.5 乙酸银:纯净粉末;

10.6 氯苯:分析纯;

10.7 异辛烷:2,2,4-三甲基戊烷,分析纯;

10.8 氯标准储备液:氯含量为 1 000 mg/L。称取 1.587 g 氯苯,精确至 0.001 g,装入 500 mL 容量瓶中,用异辛烷稀释到满刻度;

10.9 氯标准溶液:氯含量为 10 mg/L。移取 1.0 mL 氯标准储备液(10.8)到 100 mL 容量瓶中,用异辛烷稀释到满刻度。

11 仪器与设备

11.1 裂解炉:能保持 800 C。

11.2 裂解管:由石英玻璃制造,在入口段有一个注射样品的隔垫和能够通入反应气及载气的旁管。样品在入口段能完全蒸发,由混入氧气的载气吹入中段氧化区,在该处有足够的空间确保样品燃烧完全。

11.3 滴定池:包括检测银离子浓度变化的传感-参比电极对、维持恒定银离子浓度的发生器阳-阴极对和从燃烧管来的气体样品入口。传感电极、参比电极和发生器阳极都是银电极,发生器阴极是一个铂丝。参比电极放在装有饱和乙酸银溶液的侧臂中。电解液是体积分数为 70%乙酸溶液。

11.4 微库仑计:具有连续可调增益和偏压控制,能够测量传感-参比电极对电位差,将这电位差与偏压进行比较,再将放大的比较值施加到发生器阳-阴极对上,进行滴定。微库仑计输出的信号与产生的电流成比例,它具有一个电路系统将这输出信号直接转换为氯量(ng 或 μg)。

11.5 样品注射器:容积为 50 μL 的微量注射器,能够准确地将 5 μL ~50 μL 样品注入裂解管中。推荐使用一个长 75 mm~150 mm 的针头将样品注射到接近 500 C 的裂解管入口段。

11.6 进样器:推荐的注射速度不超过 0.5 $\mu\text{L}/\text{s}$ 。

12 仪器的准备

12.1 按照仪器生产厂的说明书来安装设备仪器。

12.2 典型的操作条件如下：

反应气(O ₂)流速：	160 mL/min
载气流速：	40 mL/min
炉温：	
入口段：	700℃
中段和出口段：	800℃
微库仑计：	
偏压：	240 mV~265 mV
增益：	约 1 200

12.3 用 11.5 规定的针头将 30 μL 二次蒸馏水或去离子水直接注射进滴定池，增大或减小偏压，使由于稀释效应而产生的总分值最小。

13 试验步骤

13.1 用 50 μL 注射器抽取 30 μL~40 μL 由 8.2 获得的馏分油样品，仔细地清除气泡。抽回针杆以使液凹面最低点达到 5 μL 处，记录注射器中液体的体积读数。样品注射后，再抽回针杆，以使液凹面最低点达到 5 μL 处，记录注射器中液体的体积读数。两次体积读数之差就是注射的样品体积，记为 *V*。

13.2 也可用另一种方法，即称量样品注射前和注射后的注射器质量，精确到 0.01 mg，两次质量之差就是注射的样品质量，记为 *M*。这种方法比体积注射方法准确度更高。

13.3 以不超过 0.5 μL/s 的速度将样品注射到裂解管中。

13.4 有机氯含量低于 5 μg/g 时，针头隔垫空白的影响会更加显著。为提高准确度，应将注射器针头插入裂解管入口段，直到针头隔垫空白被滴定后再注射样品或标样。

13.5 有机氯含量超过 25 μg/g 的样品，只需进样 5.0 μL。

13.6 每 4 h 用氯标准溶液 (10.9) 进行测定，检查系统回收率，系统回收率一般为 85% 或更好。

13.7 氯标准溶液至少重复测定三次。

13.8 日常用异辛烷检查系统空白，应从样品和标样测定数据中减去系统空白，当针头隔垫空白被滴定后 (13.4)，系统空白一般小于 0.2 μg/g。

14 计算

14.1 按如下规定计算馏分油中的有机氯含量。

14.1.1 对直接读出氯量 (ng) 的微库仑计，有机氯含量按式 (3) 或式 (4) 计算：

$$L = \left[\frac{A}{(V)(D)(RF)} \right]_1 - \left[\frac{A}{(V)(D)(RF)} \right]_2 \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$L = \left[\frac{M}{(M)(RF)} \right]_1 - \left[\frac{M}{(M)(RF)} \right]_2 \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$RF = \left[\frac{A}{(V)(D)(Cs)} \right]_3 - \left[\frac{A}{(V)(D)(Cs)} \right]_2$$

式中：*L*——有机氯含量，μg/g；

A——积分值，ng；

V——注射的样品体积，μL；

D——样品密度，g/mL (9.2)；

M——样品质量，mg；

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

RF ——回收率, 标样积分值减空白积分值, 除以所注射标样中的氯含量;

C_s ——标样有机氯含量, mg/L ;

下标 1—样品;

下标 2—空白;

下标 3—标样。

14.1.2 对于只有模拟信号输出到记录仪上的微库仑计, 有机氯含量按式(5)计算:

$$L = \frac{(A)(X)(0.367)}{(R)(Y)(M)(RF)} - B \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中: L ——有机氯含量, $\mu\text{g/g}$;

A ——以合适的单位表示的面积读数;

X ——记录仪的满量程灵敏度, mV ;

$$0.367 = \frac{(35.45 \text{ g/eq})(10^{-3} \text{ V/mV})(10^8 \mu\text{g/g})}{(96500 \text{ C/eq})}$$

R ——电阻, Ω ;

Y ——每秒-面积单位每秒的记录仪上满量程响应的等效面积;

M ——样品质量, g ;

RF ——回收率;

B ——系统空白, $\mu\text{g/g}$ 。

14.2 原油样品中的有机氯含量用馏分油的质量分数(9.1)乘以馏分油中有机氯含量(14.1)得出。

15 精密度和偏离

15.1 精密度

按下述规定判断试验结果的可靠性(95%置信水平)。

15.1.1 重复性(r)

同一操作者, 用同一装置, 在恒定操作条件下, 对同一样品测得的两个结果之差不应超过式(6)计算的数值。

$$r = 0.7 \bar{L}^{0.6} \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中: \bar{L} ——两次测定的有机氯含量的算术平均值, $\mu\text{g/g}$ 。

15.1.2 再现性(R)

不同操作者, 在不同实验室, 在恒定操作条件下, 对同一样品测得的两个独立结果之差不应超过式(7)计算的数值。

$$R = 1.0 \bar{L}^{0.71} \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中: \bar{L} ——两次测定的有机氯含量的算术平均值, $\mu\text{g/g}$ 。

15.2 偏离

向各种原油中加入已知含量的各种有机氯化物, 进行回收实验。偏离量见图1。

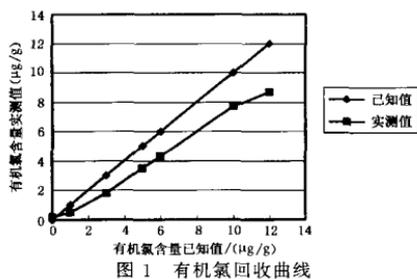


图 1 有机氯回收曲线

16 报告

以两次测定的原油中有机氯含量的算术平均值($\mu\text{g/g}$)报告结果。