



中华人民共和国国家标准

GB/T 18612—2011
代替 GB/T 18612—2001

原油有机氯含量的测定

Determination of organic chloride content in crude oil

2011-09-29 发布

2012-01-01 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

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 18612—2001《原油中有机氯含量的测定 微库仑计法》，与 GB/T 18612—2001 相比，主要技术变化如下：

- 标准名称由《原油中有机氯含量的测定 微库仑计法》改为《原油有机氯含量的测定》；
- 增加了第 5 章“方法 A——联苯钠还原电位滴定法”；
- 修改了第 6 章“方法 B——燃烧氧化微库仑计法”的精密度(2001 版的 15.1；本版的 6.5.1)；
- 增加了第 7 章“质量保证和控制”。

本标准使用重新起草法修改采用 ASTM D4929—07《原油有机氯含量的测定》。

本标准与 ASTM D4929—07 相比在结构上有较多调整，附录 A 中列出了本标准与 ASTM D4929—07 的章条编号对照一览表。

本标准还做了下列编辑性修改：

- 删除 ASTM D4929—07 的第 4 章“意义与用途”；
- 删除 ASTM D4929—07 的第 25 章“关键词”；
- 增加了“试验报告”(本标准第 8 章)；
- 删除 ASTM D4929—07 的资料性附录。

本标准由中国石油天然气集团公司提出。

本标准由全国石油天然气标准化技术委员会(SAC/TC 355)归口。

本标准起草单位：大庆油田工程有限公司、中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院、中国石油天然气股份有限公司管道分公司管道科技研究中心。

本标准主要起草人：魏哲、张汉沛、何沛、张化、王元凤、温勇。

原油有机氯含量的测定

警告——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

1.1 本标准规定了测定原油有机氯含量的两种方法。包括方法 A——联苯钠还原电位滴定法和方法 B——燃烧氧化微库仑计法。

1.2 本标准适用于测定有机氯含量大于 $1 \mu\text{g/g}$ 的原油。其中方法 B 不适用于总硫含量大于有机氯含量 10 000 倍的原油。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 4756 石油液体手工取样法(GB/T 4756—1998,ISO 3170:1988,eqv)

GB/T 6536 石油产品蒸馏测定法(GB/T 6536—1997,ASTM D86:1995,eqv)

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—2008,ISO 3696:1987,MOD)

SY/T 5317 石油液体管线自动取样法(SY/T 5317—2006,ISO 3171:1988,IDT)

3 原理

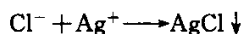
3.1 通过原油蒸馏获得 $204 \text{ }^\circ\text{C}$ 前石脑油馏分,蒸馏方法应按 GB/T 6536 的要求执行。石脑油馏分用碱和水充分洗脱,除去所含硫化氢和无机氯化物。

3.2 采用如下两种方法测定洗脱后石脑油馏分中的有机氯含量。

3.2.1 方法 A:将经洗脱后的石脑油馏分转移至装有溶于甲苯的联苯钠的分液漏斗中。联苯钠可将有机卤化物转化成无机卤化物,将水相蒸发浓缩,加入丙酮进行电位滴定,从而计算出原油中有机氯含量。原油中有机溴化物和有机碘化物对该方法有影响。

3.2.2 方法 B:将经洗脱后的石脑油馏分注入到含有约 80% 的氧气和 20% 的惰性气体(例如:氮气、氩气或氦气)的气流中,经过温度为 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 的裂解管,有机氯转变为氯化物和氯氧化物,在滴定池中与银离子反应。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计算原油中有机氯含量。原油中有机溴化物和有机碘化物对该方法有影响。

氯化物在滴定池中的反应如下:



上述反应中消耗的银离子发生的库仑反应如下:



4 原油蒸馏和馏分油提纯

4.1 试剂和材料

除非另有规定,在分析中仅使用分析纯试剂。

4.1.1 氢氧化钾(KOH)。

警告——可能引起严重的皮肤灼伤。

4.1.2 丙酮(CH₃COCH₃)。

警告——易燃,可能导致火灾,对健康有害。

4.1.3 甲苯(C₆H₅CH₃)。

警告——易燃,对健康有害。

4.1.4 水:符合 GB/T 6682 中二级水的要求。

4.1.5 氢氧化钾溶液: $c(\text{KOH})=1 \text{ mol/L}$ 。

4.1.6 滤纸。

4.2 仪器

4.2.1 圆底蒸馏烧瓶:耐热玻璃制造,容积 1 L,短瓶颈并具有 24/40 外磨口玻璃接口。

4.2.2 T 型接管:耐热玻璃制造,带有 75°的支管,具有 24/40 磨口玻璃接口。

4.2.3 温度计:温度范围为 0 ℃~300 ℃,最小刻度为 1 ℃。

4.2.4 温度计接口:耐热玻璃制造,具有 24/40 内磨口玻璃接口。

4.2.5 直型冷凝管:耐热玻璃制造,300 mm,具有 24/40 磨口玻璃接口。

4.2.6 抽真空接口:耐热玻璃制造,弯成 105°,具有 24/40 磨口玻璃接口。

4.2.7 接收量筒:耐热玻璃制造,容积 250 mL,具有 24/40 外磨口玻璃接口。

4.2.8 金属夹:用于 24 号磨口玻璃接口,不锈钢制。

4.2.9 冷却浴:容积 4 L。

4.2.10 铜管:用于热交换冷却冷凝水,外径 6.4 mm,长度 3 m。

4.2.11 电加热套:容积 1 L,0 W~1 000 W 可调。

4.2.12 电子天平:精确到 0.01 g。

4.3 取样

本标准应按 GB/T 4756 或 SY/T 5317 取得有代表性的样品。

4.4 试样的制备

4.4.1 所有玻璃器具应依次用甲苯和丙酮清洗,然后用干燥的氮气流吹干。称量并记录圆底烧瓶和接收量筒的质量。安装玻璃蒸馏装置,用凡士林密封所有接口,再用金属夹夹紧接口,防止接口松动。在安装温度计时,见 GB/T 6536 图 1,调整 T 型接管内的温度计的位置,使温度计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水平。

4.4.2 将铜管绕成线盘,装在冷却浴的内部,在冷却浴中心为接收量筒留出空间。用聚四氟乙烯管将铜管线盘的一端与水源连接,另一端与直型冷凝管套管的下支管连接,将冷凝管套管的上支管接至排水处。用冰水混合物装满冷却浴,打开循环水,冷凝管的温度应保持在 10 ℃以下。

4.4.3 将约 500 mL 原油加入已称重的圆底烧瓶中,称量并记录原油质量,精确到 0.1 g。将烧瓶与蒸馏装置连接,放置在电加热套中,将已称量的接收量筒放在馏出口下方,打开电加热套电源,进行蒸馏。蒸馏过程中,通过调节电加热套旋钮来控制蒸馏速度大约为 5 mL/min。当温度计读数达到 204 ℃时,移走接收量筒,停止蒸馏。称量并记录馏出物的质量,精确到 0.1 g。

4.4.4 将石脑油馏分从接收量筒转移至分液漏斗中,用等体积的氢氧化钾溶液(4.1.5)振荡洗涤三次,除去硫化氢,然后用等体积的水(4.1.4)振荡洗涤三次,除去微量的无机氯化物。将洗涤后的石脑油馏分过滤除去剩余的水,并储存在干净的玻璃瓶中,待用。

4.5 结果计算

4.5.1 石脑油馏分的质量分数 f , 数值以%表示, 按式(1)计算:

$$f = \frac{m_n}{m_c} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

m_n ——收集到的石脑油馏分的质量的数值, 单位为克(g);

m_c ——原油的质量的数值, 单位为克(g)。

4.5.2 用已知质量的 10 mL 容量瓶量取 10 mL 石脑油馏分, 称重, 精确到 0.1 g。石脑油馏分的密度 D , 数值以克每毫升(g/mL)表示, 按式(2)计算:

$$D = \frac{m}{V} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

m ——石脑油馏分的质量的数值, 单位为克(g);

V ——石脑油馏分的体积的数值, 单位为毫升(mL)。

5 方法 A——联苯钠还原电位滴定法

5.1 试剂与材料

除非另有规定, 在分析中仅使用分析纯试剂。

5.1.1 硝酸银(AgNO_3)。

5.1.2 硝酸(HNO_3)。

警告——强腐蚀性, 可能导致严重的皮肤烧伤。

5.1.3 异丙醇($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$)。

警告——易燃, 对健康有害。

5.1.4 异辛烷(C_8H_{18}): 2, 2, 4-三甲基戊烷。

警告——易燃, 对健康有害。

5.1.5 联苯钠($\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Na}$): 采用 15 mL 塑料瓶包装, 每次试验时采用一只塑料瓶中的全部剂量, 每只塑料瓶装有 13 mg~15 mg 的活性钠。联苯钠试剂应在低温环境中储存, 但不能冷冻。在使用之前, 将试剂加热至大约 50 °C, 充分摇荡以保证均匀性。

5.1.6 硝酸银标准溶液: $c(\text{AgNO}_3) = 0.01 \text{ mol/L}$ 。

5.1.7 硝酸溶液: $c(\text{HNO}_3) = 5 \text{ mol/L}$ 。将 160 mL 硝酸(5.1.2)加入至 200 mL 水(4.1.4)中, 再稀释至 500 mL。

5.1.8 刚果红试纸。

5.2 仪器

5.2.1 通用玻璃电极: 在连续多次使用电极时, 应每周对电极用铬酸洗液清洗一次, 或采用其他强氧化剂洗液。

警告——铬酸洗液是强氧化剂, 可能导致严重的烧伤, 致癌。

5.2.2 银-氯化银电极。

5.2.3 电位滴定仪: 配有容积不大于 5 mL 的滴定管及磁力搅拌器。

5.2.4 电子天平: 精确到 0.01 mg。

5.3 分析步骤

5.3.1 在测定氯化物之前,应将所有的玻璃器皿用水清洗,然后用丙酮冲洗。

5.3.2 将 50 mL 甲苯注入容积为 250 mL 的分液漏斗中,并加入一只塑料瓶的联苯钠(5.1.5),充分混合,再加入由 4.4.4 获得的试样约 30 g,精确到 0.1 g。将分液漏斗盖严并充分混合,溶液或悬浮液应呈现蓝绿色,否则应再加入一只塑料瓶的联苯钠,直至溶液或悬浮液呈现蓝绿色为止。

5.3.3 在溶液充分混匀后,再放置 10 min,等待反应完全结束,然后逐次加入 2 mL 异丙醇,敞口轻轻摇荡,直至溶液颜色由蓝绿色变成无色为止。然后加入 20 mL 水和 10 mL 的硝酸溶液(5.1.7),轻轻摇荡并不时通过旋塞泄压。用刚果红试纸检测水相,如果试纸没有变蓝,则再加入 5 mL 的硝酸溶液,直至试纸变蓝为止。

5.3.4 将水相转移至另一个装有 50 mL 异辛烷的分液漏斗中,充分摇荡后将水相转移至 250 mL 的烧杯中。用已滴加几滴硝酸溶液的 25 mL 水对含有试样的异辛烷进行二次萃取,将水相也转移至 250 mL 的烧杯中,将烧杯中的水溶液在电热板上加热蒸发至 25 mL~30 mL。电热板的温度应保持在低于溶液沸点的温度,避免溶液沸腾。

5.3.5 将溶液冷却后加入 100 mL 丙酮,用硝酸银标准溶液(5.1.6)进行电位滴定。如果使用自动电位滴定仪,则采用 5 mL 半微量滴定管;如果使用手动操作电位滴定仪,则 5 mL 半微量滴定管应精确到小数点后第二位。

5.3.6 采用手动滴定时,滴定终点可通过绘制滴定曲线的方法确定,该滴定曲线表示测量电位与消耗的硝酸银溶液体积之间的对应关系;采用自动滴定时,滴定终点即为滴定曲线的拐点。

5.3.7 应进行空白试验,空白溶液中应包括除试样以外的所有试剂。

5.4 结果计算

5.4.1 石脑油馏分中有机氯含量以质量分数 w_x 计,数值以微克每克($\mu\text{g/g}$)表示,按式(3)计算:

$$w_x = \frac{(V_1 - V_2)c \times 35\,460}{m_1} \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

V_1 ——滴定试料时所消耗的硝酸银标准溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验所消耗的硝酸银标准溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——硝酸银标准溶液的摩尔浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);

m_1 ——试样的质量的数值,单位为克(g);

35 460 ——换算系数。

5.4.2 原油中有机氯含量以质量分数 w 计,数值以微克每克($\mu\text{g/g}$)表示,按式(4)计算:

$$w = w_x \times f \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

w_x ——石脑油馏分中有机氯含量的数值(5.4.1),单位为微克每克($\mu\text{g/g}$);

f ——石脑油馏分的质量分数(4.5.1)。

5.5 精密度和偏离

5.5.1 精密度

5.5.1.1 重复性(r)

在同一实验室,由同一操作者使用相同设备,按本标准的规定操作,并在短时间内对同一样品相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对差值不超过按式(5)计算数值的概率为 95%。

$$r = 0.32(X + 0.33)^{0.644} \dots\dots\dots(5)$$

式中:

X——两次测定的原油有机氯含量的算术平均值,单位为微克每克($\mu\text{g/g}$)。

5.5.1.2 再现性(R)

在不同的实验室,由不同的操作者使用不同的设备,按本标准的规定操作,对同一样品相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对差值不超过按式(6)计算数值的概率为 95%。

$$R = 0.7(X + 0.33)^{0.644} \dots\dots\dots(6)$$

式中:

X——两次测定的原油有机氯含量的算术平均值,单位为微克每克($\mu\text{g/g}$)。

5.5.2 偏离

向各种原油中加入已知含量的各种有机氯化合物,进行回收率试验。偏离量见图 1。

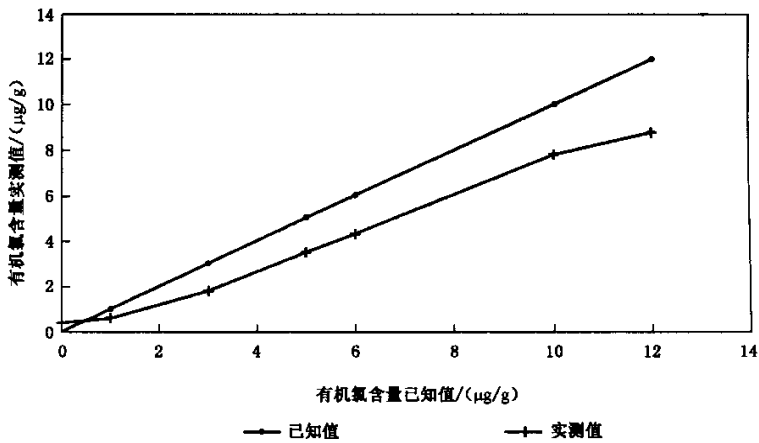


图 1 有机氯含量回收曲线

6 方法 B——燃烧氧化微库仑计法

6.1 试剂与材料

除非另有规定,在分析中仅使用分析纯试剂。

- 6.1.1 反应气:氧气,高纯级。
- 6.1.2 载气:氩气、氮气、氦气或二氧化碳,高纯级。
- 6.1.3 乙酸银(CH_3COOAg)。
- 6.1.4 冰乙酸(CH_3COOH)。
- 6.1.5 氯苯($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$)。
- 6.1.6 乙酸溶液:体积分数为 70%。将 300 mL 水(4.1.4)与 700 mL 冰乙酸(6.1.4)混合均匀。
- 6.1.7 氯标准储备液:氯含量为 1 000 mg/L。准确称取 1.587 g 氯苯(6.1.5)于 500 mL 容量瓶中,用异辛烷(5.1.4)稀释至刻度。
- 6.1.8 氯标准溶液:氯含量为 10 mg/L。移取 1.0 mL 氯标准储备液(6.1.7)于 100 mL 容量瓶中,用异辛烷稀释至刻度。

6.2 仪器

6.2.1 裂解炉:可恒温 800 ℃。

6.2.2 石英裂解管:在入口段应有用于注射器进样的隔膜,以及能够通入反应气及载气的进气支管。样品在入口段能够完全蒸发,由载气将蒸发的样品载入氧化区,在氧化区与反应气混合并燃烧,燃烧管的氧化区应具有足够的空间以确保样品燃烧完全。

6.2.3 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;导入从裂解管获得的气体样品的导孔。传感电极、参比电极和发生器阳极都是银制电极,发生器阴极由铂丝制成。参比电极浸泡在乙酸银饱和溶液中,电解液为乙酸溶液(6.1.6)。

6.2.4 微库仑计:具有连续可调增益和偏压控制,能够测量传感-参比电极对的电位差,并将该电位差与偏压电位进行比较,再将放大的比较值施加到发生器阳-阴极对上,进行滴定。微库仑计的输出信号与产生的电流成比例。微库仑计可具有一个数字式仪表和电路系统,将该输出信号直接转换为有机氯的纳克数或微克数。

6.2.5 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 的样品注入裂解管中。推荐使用长 75 mm~150 mm 的针头,将样品注射到大约 500 ℃ 的裂解管入口段。

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

6.3 分析步骤

6.3.1 按照仪器生产厂的说明书来安装仪器。

6.3.2 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

6.3.3 用样品注射器将 30 μL 二次蒸馏水或去离子水直接注射进入滴定池,增大或减小偏压,使由于稀释效应而产生的总积分值最小。

6.3.4 用 50 μL 注射器抽取 30 μL ~40 μL 由 4.4.4 获得的试样,仔细清除气泡,抽回针杆以使凹液面最低点达到 5 μL 处,记录注射器中液柱另一端的读数。试样注入后,拔出注射器,再抽回针杆,以使凹液面最低点达到 5 μL 处,记录注射器中液柱另一端的读数。两次读数之差即为注入的试样体积。

6.3.5 也可采用称量法,即称量试样注入前和注入后的注射器质量,精确到 0.01 mg,两次质量之差即为注入的试样质量。这种方法比体积注射方法准确度更高。

6.3.6 以不超过 0.5 $\mu\text{L}/\text{s}$ 的速度将试样注入到裂解管中。

6.3.7 有机氯含量小于 5 $\mu\text{g}/\text{g}$ 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入试样或氯标准溶液。

6.3.8 有机氯含量大于 25 $\mu\text{g}/\text{g}$ 时,只需进样 5.0 μL 。

6.3.9 每 4 h 用氯标准溶液(6.1.8)进行测定,检查系统回收率,系统回收率应在 85% 以上。

6.3.10 氯标准溶液至少重复测定三次。

6.3.11 日常用异辛烷检查系统空白,应从试样和氯标准溶液测定数据中减去系统空白,当针头隔垫空白被滴定后(6.3.7),系统空白应小于 0.2 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。

6.4 结果计算

6.4.1 石脑油馏分中有机氯含量按下式计算。

6.4.1.1 对直接读出氯的纳克数的微库仑计,石脑油馏分中有机氯含量以质量分数 w_n 计,数值以微克每克($\mu\text{g/g}$)表示,按式(7)或式(8)计算:

$$w_n = \frac{A_1 - A_0}{(V)(D)(RF)} \quad \dots\dots\dots(7)$$

$$w_n = \frac{A_1 - A_0}{(m_2)(RF)} \quad \dots\dots\dots(8)$$

$$RF = \frac{A_2 - A_0}{(V)(D)(C_s)}$$

式中:

A_1 ——试样的积分值,单位为纳克(ng);

A_0 ——空白的积分值,单位为纳克(ng);

A_2 ——氯标准溶液的积分值,单位为纳克(ng);

V ——注射的试样体积的数值,单位为微升(μL);

D ——石脑油馏分的密度的数值,单位为克每毫升(g/mL);

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;

m_2 ——试样的质量的数值,单位为毫克(mg);

C_s ——氯标准溶液中有机氯含量的数值,单位为毫克每升(mg/L)。

6.4.1.2 对于只有模拟信号输出到记录仪上的微库仑计,石脑油馏分中有机氯含量以质量分数 w_n 计,数值以微克每克($\mu\text{g/g}$)表示,按式(9)计算:

$$w_n = \frac{(A)(S)(0.367)}{(R)(Y)(m)(RF)} - B \quad \dots\dots\dots(9)$$

式中:

A ——以合适的单位表示的面积读数;

S ——记录仪的满量程灵敏度,单位为毫伏(mV);

$$0.367 = \frac{(35.45 \text{ g/eq})(10^{-3} \text{ V/mV})(10^6 \mu\text{g/g})}{(96\,500 \text{ C/eq})}$$

R ——电阻,单位为欧姆(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 ——试料的质量的数值,单位为克(g);

RF ——回收率;

B ——系统空白,单位为微克每克($\mu\text{g/g}$)。

6.4.2 原油中有机氯含量以质量分数 w 计,数值以微克每克($\mu\text{g/g}$)表示,按式(10)计算:

$$w = w_n \times f \quad \dots\dots\dots(10)$$

式中:

w_n ——石脑油馏分中有机氯含量的数值(6.4.1),单位为微克每克($\mu\text{g/g}$);

f ——石脑油馏分的质量分数(4.5.1)。

6.5 精密度和偏离

6.5.1 精密度

6.5.1.1 重复性(r)

在同一实验室,由同一操作者使用相同设备,按本标准的规定操作,并在短时间内对同一样品相互

独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对差值不超过按式(11)计算数值的概率为 95%。

$$r = 1.01(X - 0.17)^{0.467} \dots\dots\dots(11)$$

式中:

X——两次测定的有机氯含量的算术平均值,单位为微克每克($\mu\text{g/g}$)。

6.5.1.2 再现性(R)

在不同的实验室,由不同的操作者使用不同的设备,按本标准的规定操作,对同一样品相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对差值不超过按式(12)计算数值的概率为 95%。

$$R = 1.32(X - 0.17)^{0.467} \dots\dots\dots(12)$$

式中:

X——两次测定的有机氯含量的算术平均值,单位为微克每克($\mu\text{g/g}$)。

6.5.2 偏离

见 5.5.2。

7 质量保证和控制

7.1 通过分析一种受控的质控样品保证仪器的性能和试验步骤的准确。

7.2 各检测机构应制定质量控制和质量评价方法,并能确保试验结果的可靠性。

8 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面内容:

- a) 识别被试验的样品所需的全部资料;
- b) 使用的标准(包括发布或出版年号);
- c) 使用的方法(方法 A 或方法 B);
- d) 试验结果,包括各单次试验结果和它们的平均值,单位为微克每克($\mu\text{g/g}$)(方法 A 按 5.4 的规定计算,方法 B 按 6.4 的规定计算);
- e) 与规定的分析步骤的差异;
- f) 在试验中观察到的异常现象;
- g) 试验日期。

附录 A
(资料性附录)

本标准与 ASTM D4929—07 相比的结构变化情况

本标准与 ASTM D4929—07 相比在结构上有较多调整,具体章条编号对照情况见表 A.1。

表 A.1 本标准与 ASTM D4929—07 的章条编号对照情况

本标准章条编号	对应的 ASTM D4929—07 章条编号
4.1	8
4.2	7
4.3	9
4.4	10,11
4.5	12
5.1	14
5.2	13
5.3	15,16
5.4	17
5.5.1,6.5.1	24.1
5.5.2,6.5.2	24.2
6.1	19
6.2	18
6.3	20,21
6.4	22
7	23