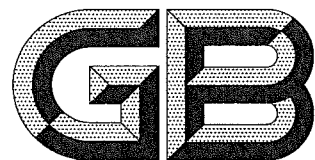


ICS 75.040
E 21



中华人民共和国国家标准

GB/T 6532—2012
代替 GB/T 6532—1986

原油中盐含量的测定 电位滴定法

Test method for salt in crude oils(Potentiometric method)

2012-12-31 发布

2013-07-01 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 6532—1986《原油及其产品的盐含量测定法》，与 GB/T 6532—1986 相比，除编辑性修改外主要技术变化如下：

- 标准名称由“原油及其产品的盐含量测定法”修改为“原油中盐含量的测定 电位滴定法”；
- 测定范围由“0.002%~0.02%”修改为“0.000 5%~0.15%”(见第 1 章)；
- 增加了规范性引用文件(见第 2 章)；
- 在“方法概述”中将“容量法”改为“电位滴定法”(见第 3 章,1986 年版的第 1 章)；
- 试样称样量由“80 g±0.5 g”修改为“40 g±0.1 g”；试样加热温度由“60 °C±5 °C”修改为“65 °C±5 °C”；溶解原油的试剂由“甲苯”修改为“二甲苯”(见 7.1.1,1986 年版的 6.1)；
- 修改了方法精密度(见第 9 章,1986 年版的第 8 章)；
- 增加了“质量保证和控制”(见第 10 章)；
- 增加了“试验报告”(见第 11 章)；
- 增加了“混合器的均化效率”(见附录 A)。

本标准使用重新起草法修改采用 ASTM D6470-99(2010)《原油中盐含量的测定 电位滴定法》。

本标准与 ASTM D6470-99(2010)的技术性差异及其原因如下：

- 关于规范性引用文件,本标准做了具有技术性差异的调整,以适应我国的技术条件,调整的情况集中反映在第 2 章“规范性引用文件”中,具体调整如下：
 - 用 GB/T 601 代替了 ASTM E200(见 5.1.5 的注 1)；
 - 用等效采用国际标准的 GB/T 4756 代替了 ASTM D4057(见 6.1)；
 - 用修改采用国际标准的 GB/T 6682 代替了 ASTM D1193(见 4.2)；
 - 用修改采用国际标准的 GB/T 8929 代替了 ASTM D4006(见 8.1 的注)；
 - 用修改采用国际标准的 GB/T 11146 代替了 ASTM D4928(见 A.1)；
 - 用等同采用国际标准的 SY/T 5317 代替了 ASTM D4177(见 6.1)；
 - 用等同采用国际标准的 SY/T 7552 代替了 ASTM D4377(见 A.1)。

本标准做了下列编辑性修改：

- 删除了 ASTM D6470-99(2010)的第 4 章“意义与用途”；
- 删除了 ASTM D6470-99(2010)的第 13 章“关键词”。

本标准由全国石油天然气标准化技术委员会(SAC/TC 355)提出并归口

本标准起草单位：中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院、大庆油田工程有限公司、中国石油塔里木油田质量检测中心、中国石油天然气管道科技研究中心。

本标准起草人：何沛、范登利、姚淑华、乔锦玲、张双凤。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 6532—1986。

原油中盐含量的测定 电位滴定法

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

本标准规定了采用电位滴定法测定原油中盐含量的方法。

本标准适用于测定盐含量(质量分数)范围为 0.000 5%~0.15% 的原油，以及渣油和燃料油等重质石油产品。本标准亦适用于判断用过的汽轮机油和船用燃料油被海水污染的情况。

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 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

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

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

GB/T 8929 原油水含量的测定 蒸馏法(GB/T 8929—2006, ISO 9029:1990, MOD)

GB/T 11146 原油水含量测定 卡尔·费休库仑滴定法(GB/T 11146—2009, ISO 10337:1997, MOD)

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

SY/T 7552 原油 水的测定 卡尔·费休电位滴定法(SY/T 7552—2005, ISO 10336:1997, IDT)

3 方法概述

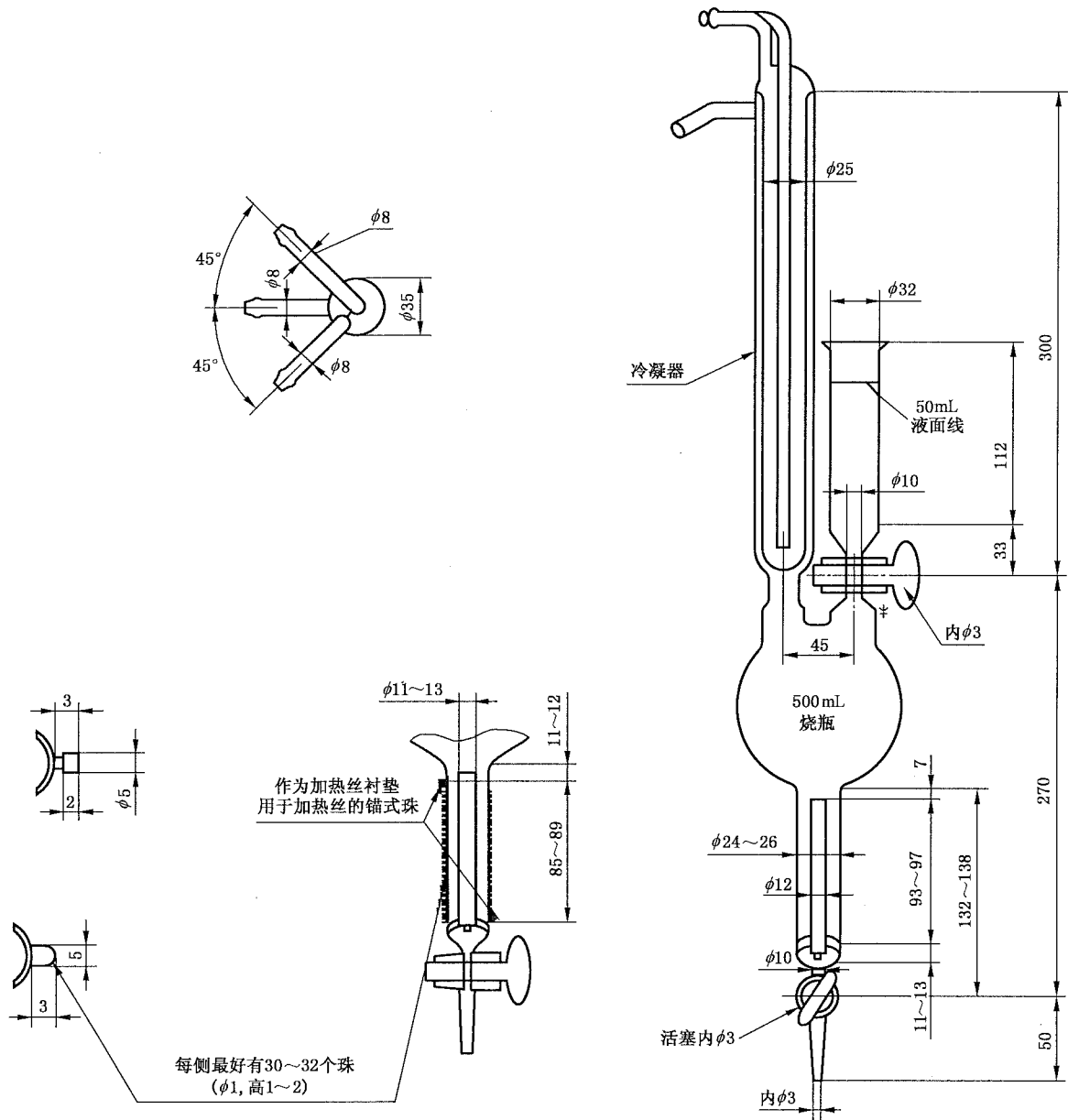
样品混合均匀后，称取一定量的试样，并将其溶解于 65 ℃ 的二甲苯中。用乙醇、丙酮和水在指定的抽提装置中进行抽提。抽提液脱除硫化物后，用电位滴定法测定其中的总卤化物含量，然后折合成氯化钠的含量。

4 仪器及试剂

4.1 仪器

4.1.1 抽提装置见图 1。主要由以下部分组成：

- a) 蒸馏烧瓶，体积为 500 mL；
- b) 回流冷凝管；
- c) 滴液漏斗；
- d) 加热管，内置对流管；
- e) 加热丝；
- f) 可变电阻器；
- g) 锥形瓶。



注：冷凝器和柱形滴液漏斗可用符合 19/26 组玻璃磨口或相当的磨口连接。

图 1 抽提装置

4.1.2 电位滴定仪主要由以下部分组成：

- a) 银指示电极；
- b) 玻璃参考电极；
- c) 滴定管, 10 mL；
- d) 磁力搅拌器。

4.1.3 恒温水浴：可控温至 $65\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

4.1.4 移液管。

4.1.5 烧杯。

4.1.6 取样管，长约 600 mm、直径约 5 mm 玻璃管，且中部带有 100 mL 球状物。

4.1.7 高速搅拌器,其转速不低于 3 000 r/min。

4.1.8 电子天平,感量 0.000 1 g。

4.1.9 电子天平,感量 0.01 g。

4.1.10 电子天平,感量 0.1 g。

4.2 试剂

4.2.1 丙酮,分析纯。

警告:易燃。

4.2.2 无水乙醇(或异丙醇),分析纯。

警告:易燃。

4.2.3 硝酸,分析纯。

警告:强腐蚀性。

4.2.4 盐酸,分析纯。

警告:强腐蚀性。

4.2.5 硝酸银,分析纯。

警告:危害健康,避免接触。

4.2.6 氯化钠,基准试剂。

4.2.7 二甲苯,分析纯。

警告:有毒,避免吸入。

4.2.8 乙酸铅试纸,制备方法见 5.1.8。

4.2.9 丙三醇,分析纯。

4.2.10 荧光素(荧光黄和荧光红),分析纯。

4.2.11 淀粉,分析纯。

4.2.12 硝酸钡,分析纯。

警告:危害健康,避免接触。

4.2.13 水,符合 GB/T 6682 三级水的技术要求。

5 准备工作

5.1 试剂的准备

5.1.1 0.1 mol/L 盐酸溶液:将 9 mL 浓盐酸加入到 1 000 mL 水中。

5.1.2 5 mol/L 硝酸溶液:边搅拌边小心地将 325 mL 浓硝酸倒入 1 000 mL 水中。

5.1.3 0.5%淀粉指示剂:于烧杯中称取 0.5 g 可溶性淀粉,加入 10 mL 水搅拌,然后边搅拌边加入 90 mL 水。将烧杯置于电炉上加热至微沸 2 min 后,冷却静置,使用时取上层清液。试验时需要使用新配制的 0.5%淀粉指示剂。

5.1.4 0.5%荧光素指示剂:称取 0.5 g 荧光素(荧光黄和荧光红),溶于无水乙醇中,并用无水乙醇稀释至 100 mL。

5.1.5 0.1 mol/L 硝酸银标准溶液:称取 17.5 g 硝酸银,溶于 1 000 mL 水中,摇匀。溶液贮存于棕色磨口容量瓶中。标定时称取于 500 °C~600 °C 灼烧至恒重的基准试剂氯化钠 0.1 g(准确至 0.000 2 g),溶于 70 mL 水中,再加入 0.5%淀粉指示剂 5 mL,用 0.1 mol/L 硝酸银溶液滴定,接近终点时加入 3 滴 0.5%荧光素指示剂,继续滴定至溶液由黄色变为粉红色。

硝酸银标准溶液的浓度以 c 计,数值以摩尔每升(mol/L)表示,按式(1)计算:

$$c = \frac{m \times 1\,000}{V_b M} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

m ——氯化钠的质量,单位为克(g);

V_b ——消耗的硝酸银溶液的体积,单位为毫升(mL);

M ——氯化钠的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

注 1:可采用其他标准方法标定硝酸银标准溶液,见 GB/T 601。

注 2:可使用有标准物质证书的标准物质。

5.1.6 0.01 mol/L 硝酸银标准溶液:用移液管移取 0.1 mol/L 硝酸银标准溶液 100 mL,用水稀释至 1 000 mL。使用前配制。

5.1.7 1 mmol/L 氯化钠溶液:称取 59 mg±1 mg 氯化钠,用水溶解,并稀释至 1 000 mL。

5.1.8 乙酸铅试纸的制备:向烧杯中加入 12.5 mL 冰乙酸、40 mL 丙三醇(甘油)及 100 mL 去离子水,混合均匀后再加入 25 g 乙酸铅。待乙酸铅全部溶解后,用去离子水稀释至 250 mL。将定量滤纸剪成 1 cm×5 cm 的纸条,置于上述溶液中浸泡 20 min 后取出,用干滤纸将纸条上的水分吸至近干,贮存于具塞磨口瓶中,密封待用。

注:可使用市售的乙酸铅试纸。

5.2 仪器的准备

5.2.1 抽提装置的准备

将抽提装置放于通风橱内,按照产品安装要求进行安装。

5.2.2 电位滴定仪的准备

5.2.2.1 玻璃参考电极的准备:使用前,先用水清洗电极,再用 0.1 mol/L 盐酸浸泡 10 min,最后用水清洗。使用完毕,将电极浸泡在水中。

5.2.2.2 银指示电极的准备:使用前用抛光砂纸打磨银电极,直至电极表面干净光亮,最后用水清洗。

6 取样

6.1 取样方法

按照 GB/T 4756 或 SY/T 5317 取样。

6.2 样品的均化

6.2.1 在室温(15 °C~25 °C)或更低温度下,对样品进行混合,混合前需记录样品温度。对于在室温下为固体的原油样品,需对样品进行加热,加热温度应高于样品倾点 3 °C。

6.2.2 根据容器中原油的体积选择搅拌器类型。同时,按附录 A 对其混合效率进行考察。当原油样品的种类、体积及盛装样品的容器形状或混合条件(如混合速度和混合时间)有任何变化时,均需按附录 A 方法重新考察混合效率。

6.2.3 对于体积为 50 mL~500 mL 盛装样品的容器,混合样品时,需使用密闭的高速剪切搅拌器(转速为 3 000 r/min)进行搅拌。混合时间、混合速度以及搅拌头离底部的高度均应符合附录 A 的要求。

6.2.4 样品混合均匀后,立即记录样品的温度。样品混合前后温度差不能大于 10 °C。

6.2.5 样品混合均匀后,立即称取试样。对于含快速沉降杂质的原油,均化后使用取样管采样,取样管尖部应接近容器底部,吸取样品后,立刻将试样转移至抽提装置内。

7 试验步骤

7.1 抽提无机盐

7.1.1 将抽提装置和恒温水浴放置于通风橱内,并打开排风开关。准确称取 40 g±0.1 g 试样于

250 mL 烧杯中。在恒温水浴中将试样和二甲苯均加热至 $65\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。然后将 $40\text{ mL} \pm 1\text{ mL}$ 热二甲苯缓慢地倒入试样烧杯中,并且不断地搅拌使原油试样与二甲苯完全溶解。将该混合溶液经加料漏斗定量地转移至抽提烧瓶中,然后用 $30\text{ mL} \pm 1\text{ mL}$ 、 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右的热二甲苯分两次洗涤烧杯和加料漏斗,并将其也转移至抽提烧瓶中。

7.1.2 立即量取 $25\text{ mL} \pm 1\text{ mL}$ 无水乙醇(或异丙醇)和 $15\text{ mL} \pm 1\text{ mL}$ 丙酮清洗烧杯,并将溶液通过加料漏斗转移至抽提烧瓶。

7.1.3 打开抽提装置的加热开关,全速加热直至溶液开始沸腾;然后降低加热功率,使溶液适度沸腾,但要确保溶液不会冲出烧瓶,进入冷凝管。为防止溶液爆沸、玻璃瓶炸裂而产生危险,整个加热过程需将通风橱橱窗放下。

7.1.4 将混合物剧烈煮沸 2 min 后停止加热,待沸腾停止,立即加入 $125\text{ mL} \pm 1\text{ mL}$ 蒸馏水。重新进行加热,使溶液沸腾、回流 15 min。

7.1.5 关闭加热器,使混合物冷却分层 5 min~10min。放出下层溶液于 250 mL 锥形瓶中,同时用定性滤纸过滤。

7.2 脱除硫化氢

在通风橱内用移液管移取 50 mL 抽提液至烧杯中,再加入 5 mol/L 硝酸溶液 5 mL,用表面皿盖住烧杯。在通风橱内加热烧杯,使烧杯中的溶液沸腾。用乙酸铅试纸检验蒸气中的硫化氢。待硫化氢脱除后(试纸不变色),再继续煮沸 5 min。待溶液冷却后,转移至滴定池中,并用水清洗烧杯,同时,将清洗液也转移至滴定池中。

7.3 盐含量的测定

7.3.1 准确移取 1 mmol/L 氯化钠溶液 10 mL 至滴定池内,加入适量丙酮,使溶液总体积达到约 150 mL。再加入 0.5 g 硝酸钡晶体。

注:向空白和样品溶液中加入等量的氯化钠溶液,可保证低盐含量的样品也能获得滴定终点。

7.3.2 将滴定池置于滴定仪的搅拌台上,开启搅拌器,搅拌使硝酸钡晶体溶解,并将溶液混合均匀。

7.3.3 用 0.01 mol/L 硝酸银溶液充满滴定管。将电极插入到溶液中,滴管头部低于液面约 25 mm。

7.3.4 使用自动电位滴定仪进行滴定。滴定结束后,仪器将显示出 50 mL 抽提液中氯离子所消耗的硝酸银标准溶液的体积。

7.4 空白溶液的测定

用移液管移取 1 mmol/L 氯化钠溶液 10 mL 至滴定池中,再加入 50 mL 水、5 mol/L 硝酸 5 mL 和 0.5 g 硝酸钡晶体,加入丙酮使溶液的总体积达到 150 mL~170 mL。搅拌使硝酸钡晶体溶解,然后滴定空白溶液。

8 结果计算

8.1 计算

盐含量测定结果以氯化钠的质量分数 w 计,数值以%表示,按式(2)计算:

$$w = \frac{c(V - V_0) \times 58.44}{mP \times 10^3} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

c ——标准硝酸银溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——滴定试样所消耗的硝酸银标准溶液体积,单位为毫升(mL);

- V_0 —— 滴定空白试样所消耗的硝酸银标准溶液体积,单位为毫升(mL);
- m —— 试样的质量,单位为克(g);
- P —— 抽提比,如果使用无水乙醇,则 $P=50/158$;如果使用异丙醇,则 $P=50/152$;
- 58.44 —— 氯化钠的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

注: 如果试样中水含量(按照 GB/T 8929 方法测定)小于 5%,使用乙醇进行抽提,则抽提液体积可认为是 158 mL;使用异丙醇,则抽提液的体积可认为 152 mL。因此, P 值为 50/158 或 50/152。然而,如果试样中水含量大于 5%,则水含量也应加入到 P 值的计算中。

8.2 结果表示

取重复测定两个结果的算术平均值作为试样的盐含量,结果保留两位有效数字。

9 精密度

9.1 重复性

同一操作者,在同一实验室,使用同一台仪器,对同一试样进行测定,所得两个重复测定结果之间差值不应超过按式(3)计算所得值(95%置信水平):

$$r = 0.024\ 3\ X^{0.612} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

X ——两次试验结果的算术平均值,%。

9.2 再现性

不同操作者,在不同实验室,使用不同仪器,对同一试样进行测定,所得两个单一和独立的结果之差不应超过按式(4)计算所得值(95%置信水平):

$$R = 0.047\ 7\ X^{0.612} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

X ——两次试验结果的算术平均值,%。

10 质量保证和控制

10.1 通过分析一种受控的质量控制样品保证仪器的性能和试验步骤的准确。

10.2 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。

11 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面的内容:

- a) 识别被试验的样品所需的全部资料;
- b) 使用的标准(包括发布年号);
- c) 试验结果;
- d) 与规定的分析步骤的差异;
- e) 在试验中观察到的异常现象;
- f) 试验日期。

附 录 A
(规范性附录)
混合器的均化效率

A.1 搅拌器在使用前应考察其混合效率,过程如下:在 500 mL 盛装样品的容器内,将一定量的水加入到含水量较少的原油中,搅拌均匀后,对混合均匀的样品采用 GB/T 11146 或 SY/T 7552 测定其水含量。本方法使用 500 mL 容器进行考察,在实验室内,如果使用其他形状或材质的样品容器,样品也要进行类似的考察,以确定其混合效率。

A.2 称量 500 mL 样品容器的质量,准确至 0.01 g。用水含量(质量分数)小于 0.10 % 的原油,装至容器约 80 % 处。将搅拌器插入到容器中,搅拌器头部距离容器底部约 5 mm。用 80 % 功率搅拌 2 min,使样品混合均匀。然后采用 GB/T 11146 或 SY/T 7552 立即测定其水含量。

A.3 称量原油和样品容器的质量,准确至 0.01 g。记录原油的温度,准确至 1 °C。按 A.2 的步骤,将搅拌器插入到原油中。用移液管移取 15 mL 水至样品容器中,用 80 % 功率搅拌 2 min,使样品和水混合均匀后立即记录混合溶液的温度,混合前后温度差不应超过 10 °C,否则,水有可能损失,样品也可能不稳定。混合后取接近液面的原油样品立即测定其水含量。

A.4 取 A.3 中已混合均匀的原油样品放置 15 min 和 30 min,再分别测定其水含量。

A.5 以上三部分原油(A.3 和 A.4),其相互之间的水含量(质量分数)绝对差值应在 0.10 % 以内;且加入水后的原油,其水含量理论值与测定值的绝对差值应小于 0.10 %。如果不能满足此要求,需重新考察混合效率。通过改变搅拌功率、混合时间、搅拌器的高度或同时改变以上三种条件来改善混合效率。条件确定后,混合器即可用于今后的测试中。

A.6 更换原油后,需重新考察混合器均化效率。定期用水含量(质量分数)范围为 4 % ~ 5 % 的原油考察均化条件。

A.7 室温下黏度太高或太低的原油,可能无法获得稳定的油包水的乳状液,需进行特殊处理,以获得稳定的油包水的乳状液。

注:对于在 15 min 和 30 min 内不能获得稳定的水乳状液的原油,可将其在室温下冷却,以改善乳状液的稳定性,或重新考察乳状液的稳定时间,在稳定时间内进行实验。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
原油中盐含量的测定 电位滴定法
GB/T 6532—2012

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100013)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235
读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 16 千字
2013年5月第一版 2013年5月第一次印刷

*

书号: 155066·1-47065 定价 16.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107



GB/T 6532—2012