ICS 75.020
E 14

# Q/SH

## 中国石油化工集团公司企业标准

Q/SHCG 39—2012

# 油田化学剂中有机氯含量测量方法

**The measuration of organochlorine content in oil field chemicals**

2012-11-08 发布 2012-12-15 实施

中国石油化工集团公司 发布

# 前　言

本标准按照GB/T 1.1—2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》的规则起草。

本标准附录A、附录B为规范性附录。

本标准由中国石油化工股份有限公司科技开发部提出并归口。

本标准起草单位：中国石化采油助剂与机电产品质量监督检验中心（中国石化胜利油田分公司技术检测中心）。

本标准主要起草人：张娜、孙凤梅、何留、徐英彪、曹金林、刘红霞、董学健。

# 油田化学剂中有机氯含量测定方法

## 1 范围

本标准规定了油田化学剂中有机氯含量的测定。

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，本方法的使用者有责任制定相应的安全和保证措施，并明确其受限制的适用范围。

## 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 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

## 3 方法提要

样品经氧瓶燃烧分解后有机氯转变为无机氯，通过 NaOH 溶液吸收后，用盐含量测定仪测出总氯的含量，再减去无机氯，即为油田化学剂中的有机氯含量。因在燃烧分解过程中使用硫酸纸包样品，燃烧后吸收液中引进了 $SO_4^{2-}$，$SO_4^{2-}$和 $Ag^+$生成 $Ag_2SO_4$沉淀，产生干扰，故用 $Ba(NO_3)_2$掩蔽。其他干扰离子及排除方法见附录 A 和附录 B。

盐含量测定仪测试 $Cl^-$原理：将处理后的样品注入含一定量银离子的乙酸电解液中，试样中的氯离子即与银离子发生反应：

$$Cl^- + Ag^+ \longrightarrow AgCl\downarrow$$

反应消耗的银离子由发生电极电生补充，通过测量电生银离子消耗的电量，根据法拉第定律即可求得氯离子含量。

## 4 试剂和材料

试剂和材料应符合以下要求：

a）30%过氧化氢溶液：分析纯；

b）95%乙醇溶液：分析纯；

c）硝酸钡：分析纯，配制成质量分数为 0.2%的水溶液；

d）冰醋酸电解液：优级纯冰醋酸的 70%水溶液；

e）氢氧化钠溶液：称取 4 g 分析纯氢氧化钠，少量蒸馏水溶解后定容到 1000 mL，配制成 0.1 mol/L 溶液；

f）氯离子标样：用氯化钠基准物质配制 0.001 mol/L 的氯化钠溶液，即为氯离子含量为 35.5 mg/L 的标样水溶液；

g）硫酸纸：用其制成图 1 规格的纸旗（单位：mm）；

h）中速定量滤纸：用其制成图 1 规格的纸旗（单位：mm）；

i）铂丝：纯度为 99.99%；

j）高纯氧气：纯度为 99.9%；

k）医用脱脂棉；

l）氧燃烧瓶：结构及各部尺寸见图2（单位：mm）。

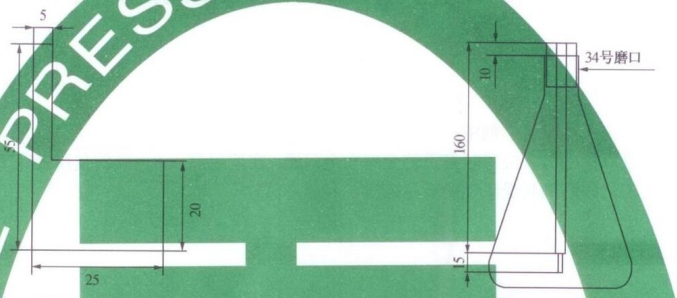


图1 纸旗　　图2 氧燃烧瓶

## 5 仪器设备

仪器设备应符合以下要求：

a）盐含量测定仪：WC-200 型，配备 WK-2D 微库仑分析系统软件，或具有同类要求的仪器和软件；

b）分析天平：感量 0.1 mg。

## 6 试验步骤

### 6.1 总氯离子含量的测定

6.1.1 按图 1 要求剪两张同样大小的硫酸纸旗，一张用于空白，一张用于样品。在一张用于样品的硫酸纸旗中央放置约 0.05 g 的脱脂棉，用纸旗卷起脱脂棉固定在燃烧瓶支撑杆的铂丝上，在脱脂棉上用 1 mL 注射器滴加样品，油基样品称样量在 0.05 g~0.10 g 为宜，水基样品称样量在 0.02 g~0.05 g 为宜，准确至 0.0001 g，记录其质量为 $m_s$，一张用于空白的硫酸纸旗只放置约 0.05 g 的脱脂棉。样品与空白使用的脱脂棉质量、大小应尽量一致。挥发性低的药剂可以用定量滤纸代替硫酸纸旗。

6.1.2 在氧燃烧瓶中加入质量分数为 30%的过氧化氢和 0.1 mol / L 的氢氧化钠各 2 mL。

6.1.3 以适当流速（液面呈微波纹状）向氧燃烧瓶内通入氧气 2 min，然后一手紧握氧燃烧瓶，另一手拿起瓶塞在酒精灯上点燃硫酸纸旗，迅速将瓶塞小心插入瓶口，盖好瓶塞，用手顶住瓶塞将氧燃烧瓶底向上倾斜，使吸收液封住瓶口。燃烧完毕冷却约 3 min 后，轻摇氧燃烧瓶 3 次~5 次，使吸收液润湿瓶壁，然后放置 30 min 至白烟消失。

6.1.4 用蒸馏水分三次冲洗氧燃烧瓶壁和支持杆，移至 100mL 容量瓶中，在吸收液中再加入质量分数为 0.2%的硝酸钡 1 mL，掩蔽硫酸纸旗引入的 $SO_4^{2-}$ 对 $Ag^+$ 的干扰，然后定容。若使用定量滤纸燃烧可不用加硝酸钡掩蔽。其他干扰离子的掩蔽方法见附录 B。

6.1.5 打开盐含量测定仪，调好偏压，待基线平稳后，先输入氯离子标样的进样体积和浓度，得出标样的平均转化率。氯离子标样的平均转化率应在 80%～100%之间。之后用微量进样器向电解池中加入 20 μL 6.1.4 处理好的样品溶液，根据样品的进样体积，仪器自动计算出样品总氯离子浓度 $X_1$ 。

6.1.6 用以上同样的方法做空白试验，记录空白中氯离子浓度 $X_{01}$ 。

### 6.2 无机氯离子含量的测定

6.2.1 在100mL容量瓶中加入样品，称样量尽量与总氯测试时一致，准确至0.0001 g，称量后记录其质量为 $m_2$，加入蒸馏水（油溶性样品加入95%乙醇），定容摇匀。

6.2.2 用微量进样器向盐含量测定仪电解池中加入20 μL 6.2.1处理好的样品溶液，根据样品的进样体积，仪器自动计算出样品中无机氯浓度 $X_2$。

6.2.3 用盐含量分析仪对蒸馏水（95%乙醇）进行空白试验，记录空白中氯离子浓度 $X_{02}$。

### 6.3 注意事项

6.3.1 测定总氯含量时，若氧燃烧瓶吸收液中存在黑色残渣，说明样品燃烧不完全，应适当减少称样量后重新燃烧。但是过低的称样量会加大测量误差。

6.3.2 每次测试均应进行空白试验，空白值代入计算。空白和样品使用的纸旗、脱脂棉都应洁净，质量一致，使空白值尽可能小。

6.3.3 测量值偏低，可适当增加样品进样量；测量值偏高，仪器会出现平头峰，此时应适当减少进样量或相应稀释样品后再测定。

6.3.4 测定样品结束后再复测一下标样，以确定仪器的准确性和平稳性。

## 7 结果计算

7.1 总氯离子含量按式（1）计算。

$$A_{总}=\frac{(X_1-X_{01})\times 100}{m_1\times 10^6}\times 100 \quad \cdots\cdots (1)$$

式中：

$A_{总}$——总氯离子含量，%；

$X_1$——燃烧后样品溶液中总氯离子的浓度，μg/g；

$X_{01}$——空白中氯离子的浓度，μg/g；

$m_1$——试样质量，g。

7.2 无机氯离子含量按式（2）计算。

$$A_{无}=\frac{(X_2-X_{02})\times 100}{m_2\times 10^6}\times 100 \quad \cdots\cdots (2)$$

式中：

$A_{无}$——无机氯离子含量，%；

$X_2$——样品溶液中无机氯离子的浓度，μg/g；

$X_{02}$——空白中氯离子的浓度，μg/g；

$m_2$——试样质量，g。

7.3 有机氯含量按式（3）计算。

$$A_{有}=A_{总}-A_{无} \quad \cdots\cdots (3)$$

式中：

$A_{有}$——有机氯含量，%。

## 8 报告

每个样品做两个平行样，两个平行测定结果的相对偏差不大于 5%，取算术平均值为测定结果。油处理剂产品结果保留一位小数，其他处理剂产品结果保留到整数位，测试结果的数值修约依据 GB/T 8170 进行。

# 附 录 A
（规范性附录）
干扰测定的离子

表 A.1 干扰测定的离子

| 离子名称 | 不产生干扰的限量<br>mg/L | 规定限量的理由 | 可采用的排除方法 |
|---|---|---|---|
| $Br^-$ | 2 | 生成 AgBr 沉淀 | 见 B.1 |
| $I^-$ | 1 | 生成 AgI 沉淀 | |
| $MnO_4^-$ | 1 | 使 $Cl^-$氧化 | 见 B.2 |
| $NO_2^-$ | 1 | 生成 Ag $NO_2$沉淀 | 见 B.3 |
| $SO_4^{2-}$ | 1 | 生成 Ag $_2SO_4$沉淀 | 见 B.4 |
| $NH_4^+$ | $1\times10^3$ | 降低终点电位的突跃 | 见 B.5 |
| $Fe^{3+}$ | $2\times10^3$ | 降低终点电位的突跃 | |
| $[Fe(CN)_6]^{4-}$ | 1 | 生成 $Ag_4[Fe(CN)_6]$沉淀 | 见 B.6 |
| $[Fe(CN)_6]^{3-}$ | 1 | 生成 $Ag_3[Fe(CN)_6]$沉淀 | |

# 附 录 B
（规范性附录）
干扰离子的排除方法

## B.1 碘和溴

除氟以外，滴定氯的同时碘和溴将与硝酸银反应，干扰测定。排除方法是在稀硝酸介质中，先用氧化剂（如过氧化氢）氧化，再用适当的溶剂萃取。

## B.2 氧化剂

在酸性溶液中，$Cr_2O_7^{2-}$ 和 $ClO_3^-$ 等能把 $Cl^-$ 氧化成 $Cl_2$，干扰测定。排除方法是控制被测溶液的 pH 在 5～6 时进行测定。

$MnO_4^-$ 与氯作用，干扰测定。排除方法是缓慢地加适量 30%$H_2O_2$ 和 1mol/L$HNO_3$ 混合溶液（1+10）于试液中，使 $MnO_4^-$ 褪色。

氧化剂可以氧化银电极，用亚硫酸钠，抗坏血酸溶液或其他不影响测定的还原剂进行处理破坏氧化剂。

## B.3 亚硝酸盐

$NO_2^-$ 与 $Ag^+$ 生成 $AgNO_2$ 沉淀，干扰测定排除方法是滴加 10%氨基磺酸溶液于试液中，至无气泡产生后加热煮沸。

## B.4 硫酸盐

与 Ag 生成难溶沉淀物，干扰测定。排除方法滴加适量的硝酸钡溶液，生成硫酸钡，消除 $SO_4^{2-}$。

## B.5 铵盐和铁（III）盐

大量存在时对测定有干扰，铵盐是加入适量的 5%碳酸钠溶液在 85 ℃水浴上蒸干，赶去 $NH_3$。铁（III）盐是加入过量氢氧化钠溶液，煮沸，过滤除去生成的氢氧化铁（III）沉淀。少量的铁（III）还可用络合物（如 EDTA）的办法去除。

## B.6 铁氰化物和亚铁氰化物

在试液中加入2倍～3倍于试样量的硝酸锌，加热至沸，冷却。全部移入容量瓶中，加水至刻度，摇匀，放置分层，用慢速滤纸干过滤，弃去初始滤液，剩余滤液供测定用。

Q/SHCG 39—2012

中 国 石 油 化 工 集 团 公 司
企 业 标 准
油田化学剂中有机氯含量测定方法
Q/SHCG 39—2012
*
中国石化出版社出版发行
地址：北京市东城区安定门外大街 58 号
邮编：100011 电话：（010）84271850
石化标准编辑部电话：（010）84289937
读者服务部电话：（010）84289974
http://www.sinopec-press.com
E-mail:press@sinopec.com
北京金明盛印刷有限公司印刷
版权专有 不得翻印
*
开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 18 千字
2013 年 1 月第 1 版 2013 年 1 月第 1 次印刷
*
书号：155114·0542 定价：25.00 元