

ICS 75.040

E 21

备案号: 24285—2008

SY

中华人民共和国石油天然气行业标准

SY/T 0536—2008

代替 SY/T 0536—1994

原油盐含量的测定 电量法

Determination of salt content in crude petroleum—
Coulometric titration method

2008—06—16 发布

2008—12—01 实施

国家发展和改革委员会 发布

目 次

前言	II
1 范围	1
2 术语和定义	1
3 方法概述	1
4 仪器及材料	1
5 试剂	3
6 准备工作	3
7 试验步骤	5
8 计算	6
9 精密度	6
10 报告	6
附录 A (资料性附录) 参考电极的处理及电镀方法	7

前 言

本标准代替 SY/T 0536—1994《原油盐含量测定法 电量法》。

本标准与 SY/T 0536—1994 相比，主要修订内容如下：

——删除了有关油田、炼油厂水样中盐含量测定的内容；

——增加了盐含量的定义；

——对原油盐含量测定方法的测量范围和精密度进行了修订。

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准由油气计量及分析方法专业标准化技术委员会提出并归口。

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、中国石油化工股份有限公司塔里木油田勘探开发研究院。

本标准起草人：何沛、王树青、宋守国、李章玲。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

——ZB E21 001—1987；

——SY/T 0536—1994。

原油盐含量的测定 电量法

1 范围

本标准规定了用电量法测定原油中盐含量的方法。

本标准适用于测定盐含量（以 NaCl 计）2.0mg/L~10000mg/L 的原油。

2 术语和定义

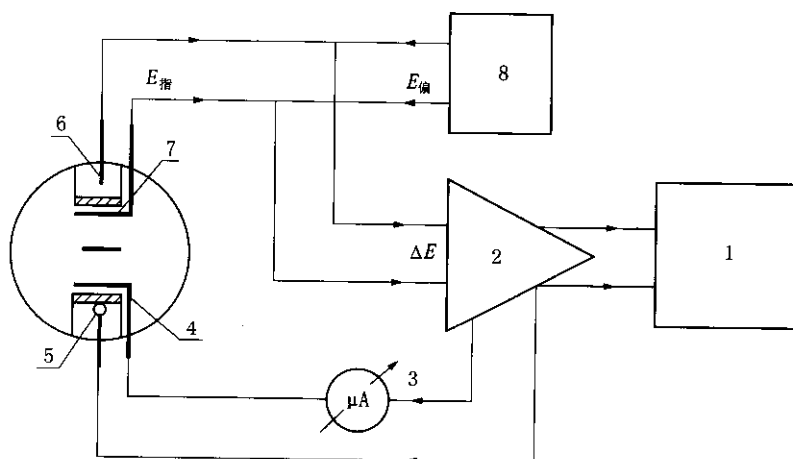
下列术语和定义适用于本标准。

原油盐含量 salt content in crude petroleum

原油中可溶于水的氯盐含量，包括氯化钠、氯化镁、氯化钙等，其含量全部折合成氯化钠（NaCl）的量来计算，单位为毫克每升（mg/L）。

3 方法概述

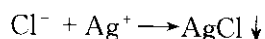
本标准原理框图如图 1 所示。



1—显示单元；2—放大器；3—微安表；4—电解阳极；
5—电解阴极；6—参考电极；7—指示电极；8—偏压

图 1 原理框图

原油在极性溶剂存在下加热，用水抽提其中包含的盐，离心分离后用注射器抽取适量抽提液，注入含一定量银离子的醋酸电解液中，试样中的氯离子即与银离子发生反应：



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原油盐含量。

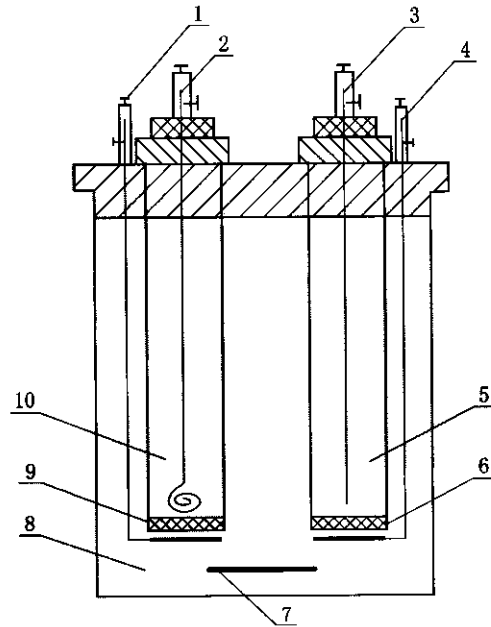
4 仪器及材料

4.1 仪器

4.1.1 盐含量测定仪：凡能测量“指示—参比电极对”的电位，放大此电位差，并输出该放大的电

位差到电解电极对，以产生银离子的各种类型的仪器均可使用。

4.1.1.1 滴定池：结构见图 2，包括指示—参比电极对和电解阳极—阴极电极对。其中指示—参比电极对用于测量银离子浓度的变化；电解阳极—阴极电极对用于保持电解液中恒定的银离子浓度。指示电极是银电极，参比电极是银—醋酸银电极，电解阳极为银电极，电解阴极为铂电极。



1—电解阳极；2—电解阴极；3—参考电极；
4—测量电极；5—参考室；6，9—离子交换膜；
7—搅拌子；8—阳极室；10—阴极室

图 2 盐含量滴定池示意图

- 4.1.1.2 离心机：0r/min~4000r/min，转速可以调节。
- 4.1.1.3 加热器：70℃~80℃，自动控制温度±2℃。
- 4.1.1.4 打印机。
- 4.1.1.5 磁力搅拌器：220V，50Hz。
- 4.1.1.6 混合器：使溶液混合均匀。
- 4.1.1.7 电镀单元。
- 4.1.1.8 电镀池（见图 3）。
- 4.1.2 离心管：具塞（见图 4）。
- 4.1.3 容量瓶：100mL，500mL，1000mL。
- 4.1.4 注射器：1μL，10μL，50μL，100μL 和 0.25mL，1mL，2mL 及 50mL。
- 4.1.5 细口瓶：1L。
- 4.1.6 移液管：1mL，2mL，5mL 和 10mL。
- 4.1.7 6 号封闭针头：长 100mm。
- 4.1.8 7 号或 9 号注射针头：长 80mm。
- 4.2 材料
 - 4.2.1 金相砂纸：W7（粒度：7μm）。
 - 4.2.2 合成金刚石研磨膏：W0.5 型或 W1 型。

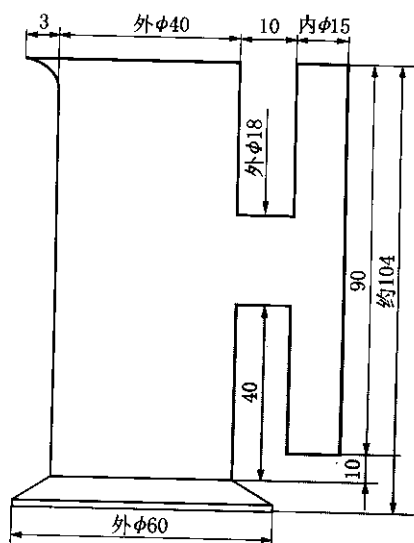


图3 电镀池示意图

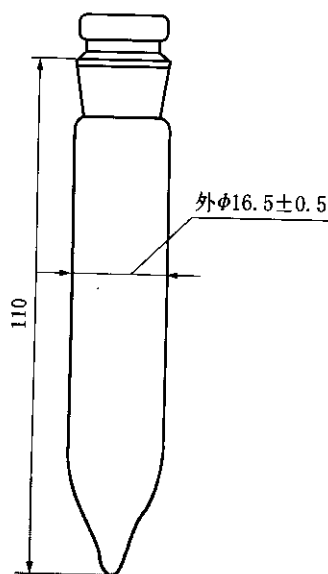


图4 离心管示意图

5 试剂

- 5.1 去离子水。
- 5.2 氯化钠：优级纯或分析纯。
- 5.3 无水氯化钙（或氯化钙）：分析纯。
- 5.4 无水氯化镁（或氯化镁）：分析纯。
- 5.5 冰醋酸：分析纯。
- 5.6 醋酸银：分析纯。
- 5.7 二甲苯：分析纯。
- 5.8 95%乙醇：分析纯。
- 5.9 甲醇：分析纯。
- 5.10 正丁醇：分析纯。
- 5.11 30%过氧化氢：分析纯。
- 5.12 丙酮：分析纯。

6 准备工作

6.1 电解液的配制

电解液可以使用70%~75%的冰醋酸溶液。

注：测定盐含量较低的原油样品时，宜采用75%的冰醋酸溶液。

6.2 醇—水溶液的配制

将95%乙醇和水按1:3（体积）的比例混合均匀备用。

6.3 混合醇溶液的配制

将正丁醇：甲醇：水按630：370：3（体积）的比例混合均匀备用。

6.4 混合盐标准溶液的配制

6.4.1 氯化钠标准溶液（10g/L）：称取预先在125℃±5℃干燥2h，冷却至室温后的氯化钠1.0000g于100mL烧杯中，用25mL水溶解并定量转移至100mL容量瓶中，再用混合醇溶液稀释至刻度，摇匀备用。

6.4.2 氯化钙标准溶液 (10g/L): 称取无水氯化钙 1.0000g (若使用含 2 个结晶水的氯化钙, 应取 1.3250g), 用 25mL 水溶解, 并定量转移到 100mL 容量瓶中, 再用混合醇溶液稀释至刻度, 摇匀备用。

6.4.3 氯化镁标准溶液 (10g/L): 称取无水氯化镁 1.0000g (若使用含 6 个结晶水的氯化镁, 应取 2.1400g), 用 25mL 水溶解, 并定量转移到 100mL 容量瓶中, 再用混合醇溶液稀释至刻度, 摇匀备用。

6.4.4 混合盐标准溶液 (母液): 分别取 6.4.1~6.4.3 中氯化钠标准溶液 70mL、氯化钙标准溶液 20mL 和氯化镁标准溶液 10mL 至 100mL 容量瓶中混合均匀。该溶液的浓度相当于 10340mg/L。

注: 如果需要, 可用铬酸钾为指示剂、硝酸银标准溶液滴定, 以确定其准确浓度。还可根据需要, 按不同比例配制制成不同浓度的标准溶液。

6.4.5 103.4mg/L 标准溶液: 取 6.4.4 中混合盐溶液 1mL 于 100mL 容量瓶中, 加 25mL 水, 然后用混合醇溶液稀释至刻度。该混合盐标准溶液的浓度为 103.4mg/L。

6.4.6 10.34mg/L 标准溶液: 取 6.4.5 中混合盐溶液 10mL 于 100mL 容量瓶中, 加 25mL 水, 然后用混合醇溶液稀释至刻度。该混合盐标准溶液的浓度为 10.34mg/L。

6.4.7 1.034mg/L 标准溶液: 取 6.4.5 中混合盐溶液 5mL 于 500mL 容量瓶中, 加 125mL 水, 然后用混合醇溶液稀释至刻度。该混合盐标准溶液的浓度为 1.034mg/L。

6.5 电极处理及电镀

6.5.1 测量电极为直径 0.8mm、长 14cm 的银丝。使用前先用 W7 金相砂纸及合成金刚石研磨膏抛光, 再用水、丙酮洗净, 放入 10%氯化钠电镀液中。用 10mA 电流, 电镀 4min, 取出用水冲洗后, 放入电解液中, 于避光处放置备用。

6.5.2 参考电极使用失效后, 可参照附录 A 进行电极处理和电镀。

6.5.3 电解阴极为直径 0.5mm、长 12cm 的铂丝, 盘成螺旋形放入阴极室内。

6.5.4 电解阳极为直径 0.8mm、长 16cm 的银丝。使用前先用 W7 金相砂纸及合成金刚石研磨膏抛光, 再用水、丙酮洗净, 放入 10%氯化钠电镀液中。用 10mA 电流, 电镀 10min, 取出用水冲洗后, 放入电解液中, 于避光处放置备用。

注: 电镀好的电极, 分别存放备用, 注意避光。

6.6 仪器调整

6.6.1 检验仪器状态是否正常, 然后按照以下步骤进行调整。

6.6.2 向阳极室内注入 60mL 电解液, 阴极室内注入 3mL~5mL 电解液。然后将滴定池放置在搅拌器平台的中央, 打开搅拌器电源, 调整搅拌速度使电解液产生轻微旋涡。

6.6.3 连接滴定池与仪器之间的电缆, 打开仪器电源, 按表 1 推荐的调整仪器至工作状态, 待记录基线走直后, 即可进行试样分析。

表 1 盐含量测定仪推荐的操作条件

工作参数	参数值
偏压, mV	240~290
增益	1500~2400
积分电阻, Ω	200~2000

注: 部分厂商已经将“增益”和“积分电阻”的值固定在仪器中, 即在实际操作过程中不用调整“增益”和“积分电阻”条件, 而仅需要调整“偏压”的条件。

6.7 仪器标定

6.7.1 选择与待测试样浓度相近的标准样品, 用注射器定量取样, 通过进样口注入滴定池电解液内,

仪器即自动进行滴定直至终点，并显示测定结果。

6.7.2 每次测定前通过注射标样测定回收率 f (%)，以确定仪器工作状态是否正常。

a) 标样盐含量 X_1 (以 NaCl 计) 按式 (1) 计算：

$$X_1 = \frac{A \times 100}{R \times 2.722 \times V_1 \times 0.606} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

X_1 ——标样盐含量 (以 NaCl 计) 测出值，单位为毫克每升 (mg/L)；

A ——积分器显示数字，每个数字相当于 $100\mu\text{V} \cdot \text{s}$ ；

2.722——相当于 1ng 氯消耗的电量，单位为微库 (μC)；

V_1 ——注入标样的体积，单位为微升 (μL)；

0.606——换算系数；

R ——积分电阻，单位为欧 [姆] (Ω)。

b) 回收率 f 按式 (2) 计算：

$$f = \frac{X_1}{X_0} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

f ——回收率，以百分数表示；

X_1 ——标样盐含量 (以 NaCl 计) 测出值，单位为毫克每升 (mg/L)；

X_0 ——标样盐含量理论值，单位为毫克每升 (mg/L)。

当测定的标样回收率在 $100\% \pm 10\%$ 范围内时，则可认为仪器处于正常工作状态。

7 试验步骤

7.1 将盛有原油的试样瓶加热至 $50^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$ ，然后用力摇动使试样充分混合均匀。若试样瓶太大不可能加热或摇动时，可将试样转移到 400mL 烧杯中加热融化，再用玻璃棒剧烈搅拌使试样均匀，并迅速地称取约 1g (称准至 0.01g) 试样于离心试管中，加入 1.5mL 二甲苯、2mL 醇-水溶液和 1 滴 30% 过氧化氢。

注：对于无硫化物干扰的原油可不加 30% 过氧化氢。

7.2 将离心管放入控制在 $60^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$ 的水浴中加热 1min，取出后用快速混合器振动混合 1min，再加热 1min，再振动混合 1min，然后放入离心机内，在 $2000\text{r}/\text{min} \sim 3000\text{r}/\text{min}$ 速度下离心 2min 进行油水分离。

7.3 将 6 号封闭针头穿过油层插入离心管内，静置片刻。再抽取少量的抽提液冲洗注射器 2 次~3 次 (6 号针头留在离心管内)，冲洗注射器的同时将 7 号或 9 号针头同时冲洗备用。用注射器抽取抽提液，然后插上已用抽提液冲洗的 7 号或 9 号针头，参考表 2 数据，定量地将抽提液通过试样入口注入到滴定池内，仪器即自动开始滴定直至终点，并显示出测定结果。

表 2 试样盐含量与抽取的抽提液体积的关系

估计盐含量 mg/L	抽提液体积 μL
<10	500~100
10~100	100~10
100~1000	10~5
>1000	<5

8 计算

试样盐含量 X_2 (以 NaCl 计) 按式 (3) 计算:

$$X_2 = \frac{A \cdot V_2 \cdot \rho \times 100}{R \times 2.722 \times V_3 \cdot m \times 0.606} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

- X_2 ——试样盐含量 (以 NaCl 计), 单位为毫克每升 (mg/L);
- A ——积分器显示数字, 每个数字相当于 $100\mu V \cdot s$;
- V_2 ——抽提盐所用的抽提液 (醇—水溶液) 的总量, 单位为毫升 (mL);
- ρ ——试样 $20^\circ C$ 时的密度, 单位为克每立方厘米 (g/cm^3);
- R ——积分电阻, 单位为欧 [姆] (Ω);
- 2.722——相当于 $1ng$ 氯消耗的电量, 单位为微库 (μC);
- V_3 ——实验用抽提液体积, 单位为微升 (μL);
- m ——试样取样量, 单位为克 (g);
- 0.606——换算系数。

9 精密度

按下述规定判断试验结果的可靠性。

- 9.1 重复性: 同一操作者重复测定两个结果的差不应超过表 3 的数值。
- 9.2 再现性: 两个实验室实验结果之差不应超过表 3 的数值。

表 3 方法精密度范围

盐含量 mg/L	重 复 性	再 现 性
<10	0.9	2.2
10~10000	平均值的 10%	平均值的 20%

10 报告

取重复测定两个结果的算术平均值作为试样的盐含量 (以 NaCl 计)。

附录 A

(资料性附录)

参考电极的处理及电镀方法

A.1 镀银电镀液的配制

称取 4g 氰化钾和 4g 氰化银于 100mL 烧杯中，加入少量水溶解，取 6g 碳酸钾于另一个 100mL 烧杯中，取少量水溶解后倒入盛有氰化钾和氰化银的烧杯中，待其全部溶解后，定量转移至 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀备用，若溶液出现絮状物可用快速滤纸过滤除去。

A.2 电极处理

电极先用 W7 金相砂纸及合成金刚石研磨膏抛光，再用水、丙酮洗净备用。

A.3 电极电镀

将处理好的电极放入镀银电镀池中，用 2mA 电流电镀 45min，当电极镀好取出后，用水冲洗干净，放入饱和醋酸银溶液的参考室内或电解液中备用。

A.4 注意事项

A.4.1 镀银电镀液是一种含有氰化钾和氰化银的剧毒溶液，因此在配制和使用过程中要特别注意安全，一切操作均应在通风橱中进行，并戴上口罩和医用乳胶手套。手上皮肤有破口时，不得配制和接触电镀液及进行电镀操作。

A.4.2 凡含镀银电镀液的废溶液，如冲洗电极、洗涤器皿的废液等均应收集在专用容器中，加入过量的硫酸亚铁处理，然后排入指定的地点。

A.4.3 经处理后的废电镀液严格控制避免接触强酸，以免处理失效。