

Q/SH1020

中国石化集团胜利石油管理局企业标准

Q/SH1020 2093-2011

油田用采油助剂中有机氯含量测定方法

2011-10 - 31 发布

2011-11 - 15 实施

中国石化集团胜利石油管理局 发布

前 言

本标准按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本标准由胜利石油管理局油气采输专业标准化委员会提出并归口。

本标准起草单位：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、张志振、唐永安、李霖、何留、刘红霞、孙凤梅、徐英彪、黄炜。

油田用采油助剂中有机氯含量测定方法

1 范围

本标准规定了油田用采油助剂中有机氯含量的测定方法。

本标准适用于燃烧性较好的采油助剂中有机氯含量的测定。燃烧不完全的采油助剂，由于有机氯不能完全转化为无机氯，可能会引入额外的测试误差，可谨慎参考本标准执行。

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。

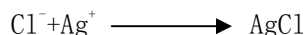
GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则

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，即为油田用采油助剂中的有机氯含量。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 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 掩蔽。其它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：



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。

本方法 Cl^- 检出限：0.5mg/L~5000 mg/L，高于上限的可将样品稀释后测试。

4 试剂和材料

本标准所用试剂和水，在没有注明其它要求时，均指分析纯试剂和 GB/T6682 中规定的三级水。所用试剂和材料如下：

- a) 过氧化氢：质量分数为 30%；
- b) 氢氧化钠：配制成 0.1mol / L 的水溶液；
- c) 硝酸钡：配成质量分数为 0.2% 的水溶液；
- d) 铂丝；
- e) 硫酸纸、定量滤纸，纸旗规格见图 1（单位：mm）；
- f) 脱脂棉；
- g) 氧气；
- h) 冰醋酸电解液：优级纯冰醋酸的 70% 水溶液；
- i) 95% 乙醇溶液；
- j) 标样：用有证氯化钠标准物质配制 0.001mol/L 的氯化钠溶液，即为 35.5mg/L 的氯离子标样水溶液。

5 仪器设备

- a) 氧燃烧瓶：结构及各部尺寸见图 2（单位：mm）；

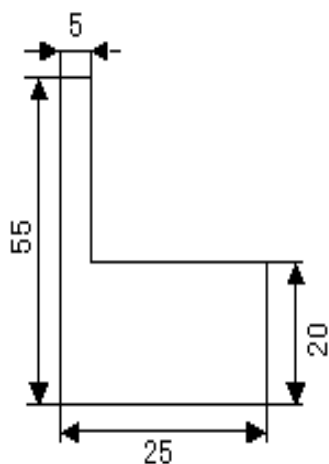


图1 纸旗

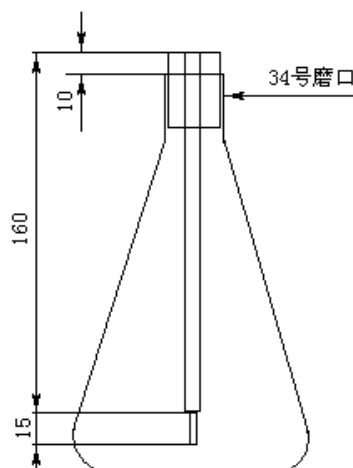


图2 氧燃烧瓶

b) 分析天平：精度 0.1mg；

c) 注射器：1mL；

d) 移液管：2mL、10mL；

e) 微量进样器：10 μ L、50 μ L；

f) 盐含量测定仪：WC-200 型或同类仪器，配备 WK-2D 微库伦分析系统软件。

6 试验步骤

6.1 总氯含量的测定

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 0.05g 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 1mL 注射器滴加样品，油基样品称样量（0.05~0.10）g 为宜，水基样品称样量在（0.02~0.05）g 为宜，准确至 0.0001g，记录其质量为 m_1 ，一张用于空白的硫酸纸旗只放置约 0.05g 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 0.1mol/L 的氢氧化钠各 2mL。

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 2min，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。燃烧完毕稍冷却后，轻摇氧燃烧瓶几次，使吸收液润湿瓶壁，然后放置 30min 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，然后移至 100mL 容量瓶中，定容。若使用硫酸纸旗，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。用定量滤纸燃烧时可不用加硝酸钡掩蔽。其它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，待基线平稳后加 Cl 标样测出平均转化率，平均转化率应在 80%~100%之间为宜，之后用微量进样器向电解池中加入 6.1.4 处理好的样品溶液测出总的氯离子浓度 X_1 。

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

6.2 无机氯含量的测定

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 0.0001g，称量后记录其质量为 m_2 ，加入蒸馏水（油性样品加入 95%乙醇），定容摇匀。

6.2.2 按 6.1.5 进行试验，记录样品中无机氯的浓度 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，记录空白中氯离子的浓度 X_{02} 。

6.3 注意事项

6.3.1 总氯含量的测定时，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。

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 测量值偏高，仪器出现平头峰时应适当减少称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 总氯含量按式（1）计算。

$$A_{\text{总}} = \frac{(x_1 - x_{01}) \times 100}{m_1 \times 10^6} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$A_{\text{总}}$ ——总氯含量，%；

x_1 ——烧后样品水溶液中总氯的浓度，mg/L；

x_{01} ——空白中氯离子的浓度，mg/L；

m_1 ——试样质量，g。

7.2 无机氯含量按式（2）计算。

$$A_{\text{无}} = \frac{(x_2 - x_{02}) \times 100}{m_2 \times 10^6} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

式中：

$A_{\text{无}}$ ——无机氯含量，%；

x_2 ——样品水溶液中无机氯的浓度，mg/L；

x_{02} ——空白中氯离子的浓度，mg/L；

m_2 ——试样质量，g。

7.3 有机氯含量按式（3）计算

$$A_{\text{有}} = A_{\text{总}} - A_{\text{无}} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

$A_{\text{有}}$ ——有机氯的含量，%。

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 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 ₂ SO ₄ 沉淀	见 B. 4
NH ⁴⁺	1×10 ³	降低终点电位的突跃	见 B. 5
Fe ³⁺	2×10 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, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 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, 赶走 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 2~3 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。