



中华人民共和国石油天然气行业标准

SY/T 7329—2016

油田化学剂中有机氯含量测定方法

The measuration of organochlorine content in oil field chemicals

2016 — 12 — 05 发布

2017 — 05 — 01 实施

国家能源局 发布

目 次

前言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 方法 A——微库仑法	1
3.1 方法提要	1
3.2 试剂与材料	1
3.3 仪器设备	2
3.4 试验步骤	2
4 方法 B——氧燃烧瓶法	3
4.1 方法提要	3
4.2 试剂和材料	3
4.3 仪器设备	3
4.4 试验步骤	4
5 报告	5

前 言

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

本标准由油田化学剂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）、中国石油石油工业入井流体质量监督检验中心（中国石油天然气股份有限公司辽河油田分公司钻采工艺研究院）、中海油天津化工设计研究院、中国石化西北油田分公司勘探开发研究院。

本标准主要起草人：杜灿敏、张洪君、王素芳、张娜、任从军、林蓓、张志振、周海刚、王丹、何留、王浩、唐永安、孙天男、杨新永、王俊良、刘武友、赵金姝、曾雄飞。

油田化学剂中有机氯含量测定方法

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律、法规规定的条件。

1 范围

本标准规定了油田化学剂中有机氯含量测定的两种方法，包括方法 A——微库仑法和方法 B——氧燃烧瓶法。

本标准中方法 A 适用于测定油田化学剂中有机氯含量大于 0.005% 的样品，该方法测得的为可进入原油的有机氯；方法 B 适用于测定油田化学剂中有机氯含量大于 0.05% 的样品。

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。

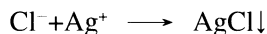
GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

SH/T 1757 工业芳烃中有机氯的测定 微库仑法

3 方法 A——微库仑法

3.1 方法提要

油田化学剂样品经甲苯处理获得有机氯，经水洗除去无机氯化物，离心分离，取上层清液，注入到含有约 80% 的氧气和 20% 的惰性气体（例如氦气、氩气或氮气）的气流中，经过温度为（800 ~ 1000）℃ 的裂解管燃烧分解，有机氯转变为无机氯，在滴定池中与银离子反应。试样中的氯离子在滴定池中的反应如下：



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。

3.2 试剂与材料

试剂与材料应满足以下要求：

a) 甲苯：分析纯，有机氯含量不超过 1mg/L。

警告：易燃，对健康有害。

b) 冰醋酸电解液：优级纯冰醋酸的 70% 水溶液，或按仪器说明书配制。

警告：易挥发，对健康有害。

c) 氯离子标样：氯含量为 10 μg/mL 的轻氯标样，或与测试结果相近的其他轻氯标样。

d) 移液管：5mL。

- e) 旋塞离心管：10mL，旋塞耐甲苯腐蚀。
- f) 注射器：10mL，配 10cm 长针头。
- g) 微量进样器：10 μ L，100 μ L。
- h) 150 μ m 标准筛。

3.3 仪器设备

仪器设备应符合以下要求：

- a) 分析天平：感量 0.1mg。
- b) 磁力搅拌器。
- c) 离心机：0r/min ~ 5000r/min，转速可以调节。
- d) 微库仑测定仪。

3.4 试验步骤

3.4.1 液体试样

3.4.1.1 称取 1g 液体样品于 10mL 旋塞离心管中，准确至 0.2mg，记为 m_1 。

3.4.1.2 移取 5.00mL 甲苯于离心管中，旋紧旋塞，上下剧烈振荡 50 次，在 3000r/min 的转速下离心 10min，取上层甲苯相到另一支离心管中，再移取 5.00mL 甲苯，重复萃取样品一次，合并上层甲苯相摇匀离心后待用。若样品溶解于甲苯中，则直接加入 10.00mL 甲苯摇匀离心后待用。

3.4.1.3 取出 5.00mL 上述待用甲苯于 10mL 旋塞离心管中，加入 5mL 蒸馏水，旋紧旋塞，上下剧烈振荡 50 次，在 3000r/min 的转速下离心 10min。用长针头注射器抽取少量空气插入离心管下层水相中，排出空气，将水相抽出。重复上述水洗操作 3 次，离心后留取上层甲苯相待用。

3.4.1.4 若水洗时出现乳化层，乳化层高度不超过总体积的 50%。用长针头注射器抽取下层水相时，不要抽取乳化层，将乳化层留在离心管中。若分离水洗过程中出现严重乳化现象，油水两相难以分离时，测试结果将出现较大偏差，应考虑选用其他方法。

3.4.1.5 取离心水洗分离后的上层甲苯相，按照 SH/T 1757 的规定测定样品中的氯含量 X_1 ，即为样品中的有机氯含量。同时用甲苯做空白试验，记为 X_{01} 。

3.4.2 固体试样

3.4.2.1 固体样品经机械粉碎后用 150 μ m 标准筛进行筛选，取筛下样品待用。

3.4.2.2 若固体样品不溶于水，称取 1g 样品于 10mL 旋塞离心管中，准确至 0.2mg，记为 m_1 。

3.4.2.3 若固体样品溶于水，称取 1g 样品，准确至 0.0001g，记为 m_1 ；用蒸馏水配成 10% 溶液后，称取配制好的溶液 1g 于 10mL 旋塞离心管中，准确至 0.2mg。

注：若样品为高分子量样品，溶液黏度较大，难以均匀分散时，可参考现场使用浓度配制溶液。

3.4.2.4 用移液管移取 5.00mL 甲苯于离心管中，旋紧旋塞，上下剧烈振荡 50 次，在 3000r/min 的转速下离心 10min，取上层甲苯相到另一支离心管中，再移取 5.00mL 甲苯，重复萃取样品一次，合并上层甲苯相摇匀离心后待用。若样品溶解于甲苯中，则直接加入 10.00mL 甲苯摇匀离心后待用。

以下步骤按照 3.4.1.3，3.4.1.4 和 3.4.1.5 操作。

3.4.3 结果计算

样品中的有机氯含量按公式 (1) 计算：

$$A_{\text{有}} = \frac{(X_1 - X_{01}) \times 10 \times K}{m_1 \times 10^6} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$A_{\text{有}}$ ——有机氯含量，用百分数表示；

X_1 ——甲苯相中氯离子的浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

X_{01} ——空白中氯离子的浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

m_1 ——试样质量，单位为克（g）；

10——甲苯相体积，单位为毫升（mL）；

K ——稀释倍数。

4 方法 B——氧燃烧瓶法

4.1 方法提要

试样经氧燃烧瓶燃烧分解后有机氯转变为无机氯，经氢氧化钠溶液吸收后，用盐含量测定仪测出总氯离子含量，再测定油田化学剂中的无机氯离子含量，总氯含量与无机氯含量之差即为油田化学剂中的有机氯含量。

样品中无机氯离子含量超过 0.5% 时对该方法有较大影响。

4.2 试剂和材料

试剂与材料应满足以下要求：

a) 30% 过氧化氢溶液：分析纯。

警告：可能引起严重的皮肤灼伤。

b) 95% 乙醇溶液：分析纯。

警告：易燃，对健康有害。

c) 冰醋酸电解液：优级纯冰醋酸的 70% 水溶液，或按仪器说明书配制。

警告：易挥发，对健康有害。

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

e) 氯离子标样：氯含量为 10 $\mu\text{g/mL}$ 的氯离子标样，或与测试结果相近的其他浓度氯离子标样。

f) 硫酸纸：用其制成图 1 规格的纸旗。

g) 铂丝：纯度为 99.99%。

h) 高纯氧气：纯度为 99.999%。

i) 医用脱脂棉。

j) 氧燃烧瓶：1000mL，结构及各部尺寸如图 2 所示。

k) 微量进样器：50 μL 。

l) 移液管：2mL，5mL，20mL。

4.3 仪器设备

仪器设备应符合以下要求：

a) 盐含量测定仪。

b) 分析天平：感量 0.1mg。

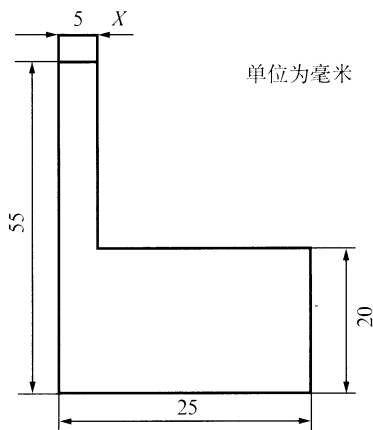


图 1 纸旗

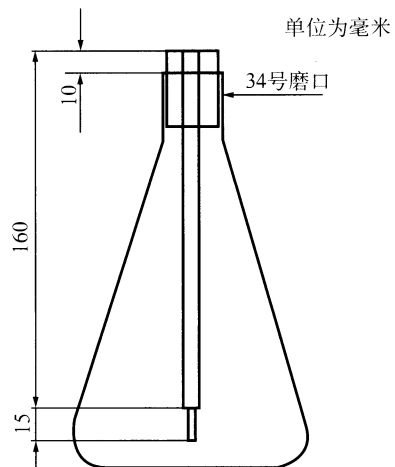


图 2 氧燃烧瓶

4.4 试验步骤

4.4.1 样品燃烧

4.4.1.1 按图 1 要求剪两张同样大小的硫酸纸纸旗，一张用于空白，一张用于样品。在一张用于样品的纸旗中央放置约 0.05g 的脱脂棉，油基样品称样量在 0.05g 左右为宜，水基样品称样量在 0.03g 左右为宜，固体样品称样量在 0.05g 左右为宜，准确至 0.0001g。用纸旗卷起称有样品的脱脂棉，固定在燃烧瓶支撑杆的铂丝上，记录其称样质量为 m_2 。对于挥发性较大的样品，脱脂棉应团成球再用纸旗包裹，样品滴入脱脂棉后等待 5s 左右数值稳定后再记录样品质量。在另一张用于空白的纸旗只放置约 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。挥发性低的样品可以用定量滤纸代替硫酸纸旗。

4.4.1.2 在氧燃烧瓶中用移液管加入质量分数为 30% 的过氧化氢 3.00mL 和 0.1mol/L 的氢氧化钠 2.00mL。

4.4.1.3 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 3min 后，轻摇氧燃烧瓶，让吸收液充分润洗瓶壁、燃烧瓶支撑杆和铂丝，然后放置 30min 至白烟消失。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。

4.4.1.4 用移液管移取 20.00mL 蒸馏水冲洗氧燃烧瓶支持杆，塞紧瓶塞，旋转氧燃烧瓶，使液体完全浸润瓶壁后待测。

4.4.2 总氯含量测定

4.4.2.1 打开盐含量测定仪，按照仪器说明书调整好仪器，使氯离子标样的平均转化率应在 80% ~ 120% 之间。之后用微量进样器向电解池中加入 40 μ L 4.4.1.4 处理好的样品溶液，测得样品总氯离子浓度 X_2 。测量值偏高，仪器出现平头峰时应适当减少进样量或相应稀释样品后再测定。测试样品过程中每隔 30min 复测一次标样，以确定仪器的准确性和平稳性。

4.4.2.2 用以上同样的方法做空白试验，记录空白中氯离子浓度 X_{02} 。

4.4.2.3 总氯含量按公式 (2) 计算：

$$A_{\text{总}} = \frac{(X_2 - X_{02}) \times 25}{m_2 \times 10^6} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

- $A_{\text{总}}$ ——总氯离子含量，用百分数表示；
- X_2 ——燃烧后样品溶液中总氯离子的浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；
- X_{02} ——空白中氯离子的浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；
- m_2 ——试样质量，单位为克（g）。

4.4.3 无机氯含量测定

在 25mL 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_3 ，加入蒸馏水（油溶性样品加入 95% 乙醇），定容摇匀。用微量进样器向盐含量测定仪电解池中加入 40 μL 处理好的样品溶液，测得样品中无机氯浓度 X_3 。同时用盐含量测定仪对蒸馏水（95% 乙醇）进行空白试验，记录空白中氯离子浓度 X_{03} 。

无机氯离子含量按公式（3）计算：

$$A_{\text{无}} = \frac{(X_3 - X_{03}) \times 25}{m_3 \times 10^6} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

式中：

- $A_{\text{无}}$ ——无机氯离子含量，用百分数表示；
- X_3 ——样品溶液中无机氯离子的浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；
- X_{03} ——空白中氯离子的浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；
- m_3 ——试样质量，单位为克（g）。

4.4.4 有机氯含量

样品中的有机氯含量按公式（4）计算：

$$A_{\text{有}} = A_{\text{总}} - A_{\text{无}} \dots\dots\dots (4)$$

式中：

- $A_{\text{有}}$ ——有机氯含量，用百分数表示；
- $A_{\text{总}}$ ——样品溶液总氯含量，用百分数表示；
- $A_{\text{无}}$ ——无机氯离子含量，用百分数表示。

5 报告

每个样品做两个平行样，两个平行测定结果之差在表 1 规定的范围内，取算术平均值为测定结果。测试结果的数值修约依据 GB/T 8170 的规定进行。

表 1 平行测定结果允差范围表

有机氯含量，%	平行结果之差
0.05 ~ 0.5	± 0.01%
0.5 ~ 1	± 0.05%
1 ~ 10	± 0.5%
> 10	± 1%

中华人民共和国
石油天然气行业标准
油田化学剂中有机氯含量测定方法
SY/T 7329—2016

*

石油工业出版社出版
(北京安定门外安华里二区一号楼)
北京中石油彩色印刷有限责任公司排版印刷
新华书店北京发行所发行

*

880×1230 毫米 16 开本 0.75 印张 17 千字 印 1—600
2017 年 5 月北京第 1 版 2017 年 5 月北京第 1 次印刷
书号：155021·7450 定价：20.00 元
版权专有 不得翻印