



中华人民共和国国家标准

GB/T 26986—2011

GB/T 26986—2011

原油水含量测定 卡尔·费休电位滴定法

Crude petroleum—Determination of water—
Potentiometric Karl Fischer titration method

(ISO 10336:1997, MOD)

中华人民共和国
国家标准
原油水含量测定
卡尔·费休电位滴定法
GB/T 26986—2011

*

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

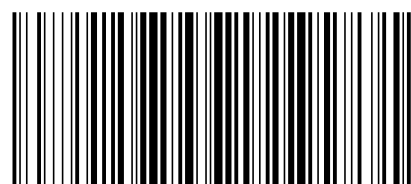
*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 15 千字
2011年12月第一版 2011年12月第一次印刷

*

书号: 155066·1-43982 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 26986—2011

2011-09-29 发布

2012-01-01 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

附 录 A
(规范性附录)
样 品 处 理

A.1 概要

A.1.1 从取样地点到实验室试验台或样品存储点,样品处理方法应保证样品具有代表性和完整性。

A.1.2 样品处理方法取决于样品的用途。实验室采用的分析步骤常常需要一个与其相关的专门的处理步骤,因此,要参照适当的试验方法,给人们提供取样时有关样品处理的必要说明。如果采用的几个分析步骤有不一致的要求,则单独取样并对每个样品采用合适的处理步骤。

A.1.3 下列情况应给予特别的注意:

- a) 含有挥发性物质的液体,会发生蒸发损失;
- b) 含有水和沉淀物或二者之一的液体,在样品容器中会发生分离;
- c) 可能出现蜡沉积的液体,如果不能保持足够的温度,就会发生沉积。

A.1.4 配制混合样品时,特别注意不要让挥发性液体中的轻组分发生损失,并且不要改变水和沉淀物的含量。

A.1.5 在取样地点不要将易挥发性液体样品转移到其他的容器里,应用最初的样品容器将其运送到实验室,如果需要可进行冷却并倒置。如果一个样品容器内同时含有挥发性组分和游离水,更要小心处置。

A.2 样品的均化

A.2.1 介绍

由于样品可能含有水和沉淀物或处于其他非均匀状态,所以样品从取样容器转移到较小的容器,或进入实验室的试验仪器之前,规定了样品的均化步骤。在转移样品前,检验样品是否已混合均匀的步骤见 A.3。

不可手动混合少量含有水和沉淀物的液体样品,这样不可能使水和沉淀物充分分散在样品中。在样品的转移和二次取样之前,需要使用机械或液力混合使样品均匀。

可用多种方法完成样品的均化。推荐的均化系统是能产生 $1\ \mu\text{m}\sim 50\ \mu\text{m}$ 的水滴。水滴低于 $1\ \mu\text{m}$ 将形成稳定的乳状液,而且不能用离心法测定水含量。

A.2.2 用高剪切密闭机械混合器均化

将一个高剪切机械混合器插入到样品容器中,其轴的尖端距容器底部小于 30 mm。混合器的剪切速率为 $15\ 000\ \text{min}^{-1}$ 。也可以使用性能合适的其他混合器。

为使原油或其他含有挥发性物质的样品的轻组分损失最小,混合器通过一个密封套在封闭的样品容器中进行操作。为了把样品完全混合均匀,通常每次混合时间为 3 min,但容器的大小和原油的类型对混合时间都有影响,要检验样品是否均匀(见 A.3)。

注:高剪切混合器通常会产生稳定的乳状液,因此在混合后不能用离心法测定水含量。

混合期间应避免温度的升高超过 $10\ ^\circ\text{C}$ 。

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准使用重新起草法修改采用 ISO 10336:1997《原油 水的测定 卡尔·费休电位滴定法》(英文版)。

本标准与 ISO 10336:1997 的主要差异如下:

- 将第 8 章式(3)“ $W_v = W_m \rho$ ”中的样品密度“ ρ ”改为相对密度“ D ”,并按我国规定的密度计量温度,将“ $15\ ^\circ\text{C}$ ”改为“ $20\ ^\circ\text{C}$ ”,此修改对结果精密度无影响;
- 增加了“7.4”关于黏稠原油样品进样的内容;
- 增加了“8.2”黏稠原油样品水含量的计算公式;
- 增加了第 10 章“质量保证和控制”。

本标准由中国石油天然气集团公司提出。

本标准由全国石油天然气标准化技术委员会(SAC/TC 355)归口。

本标准起草单位:大庆油田工程有限公司、中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院、中国石油天然气股份有限公司管道分公司管道科技研究中心。

本标准主要起草人:李飞雪、王树青、刘雯、纪旭、姚淑华。

表 1 试样量

预期水含量的质量分数 %	滴定管容积 mL	滴定溶剂的体积 mL	试样量 g
0.02~<0.3	5	<20	2
	5,10 或 20	>20	5
0.3~<1	5	<20	1
	5,10 或 20	>20	2
1~2	5	<20	0.5
	5,10 或 20	>20	1

7.3.3 取一只清洁、干燥、容积适宜的注射器,用混合后的样品冲洗至少 3 次。

7.3.4 立即抽取一份待测试样,用滤纸擦干针头,称量注射器及其试样,精确至 0.1 mg。将注射器针头插入滴定容器内,针头插入滴定溶剂的液面后注入全部试样。取出注射器,用干净的滤纸擦干针头,重新称量注射器,精确至 0.1 mg,并记录所取的试样质量。

7.3.5 用卡尔·费休试剂滴定到终点并应至少稳定 30 s,加入试样后不要摇动滴定池。记录滴定体积,读至 0.01 mL。

7.3.6 从 7.3.4 起重复以上步骤,进行一次重复测定,在重新抽取和注入试样期间,应依照 A.3.3 确定样品是已均匀和稳定的。测定的重复性应符合 9.1 的规定。

7.3.7 当每 15 mL 滴定溶剂中的试样量超过 2 g 原油,或加入到滴定容器内的每 15 mL 滴定溶剂中已有 4 mL 卡尔·费休试剂时,宜更换滴定溶剂。

7.4 黏稠原油样品的测定

对于黏稠原油样品,混合均匀后称取适量的样品,准确至 0.1 mg,记录样品质量 m_0 ;然后加入适量的二甲苯(4.2),准确至 0.1 mg,记录二甲苯质量 m_1 ,混合均匀。从 7.3.3 起按上述试验步骤,分别测定二甲苯(4.2)的水含量 W_1 和用二甲苯稀释的原油样品的水含量 W_2 ,按式(2)计算。

8 结果计算

8.1 原油样品的水含量以质量分数 W_m 计,数值以百分数表示(%),按式(2)计算:

$$W_m = \frac{FT}{10m} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

F ——卡尔·费休试剂水当量的数值,单位为毫克每毫升(mg/mL);

T ——试样滴定量的数值,单位为毫升(mL);

m ——试样质量的数值,单位为克(g)。

如果要求将结果以体积分数表示时,原油样品的水含量以体积分数 W_v 计,数值以百分数表示(%),则按式(3)计算:

$$W_v = W_m D \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

W_v ——水含量的体积分数,数值以百分数表示(%);

W_m ——水含量的质量分数,数值以百分数表示(%);

原油水含量测定 卡尔·费休电位滴定法

警告——本标准的应用可能涉及到危险物质、操作和设备,但本标准没有说明与其使用有关的所有安全问题。本标准的使用者有责任制定适当的安全和健康措施,并在使用之前确定出限制规章的适用范围。

1 范围

本标准规定了用卡尔·费休电位滴定法直接测定原油中水含量的方法。

本标准适用于原油中水含量的测定,对于硫醇硫或二价硫离子硫的含量或二者的总量的质量分数在 0.005%~0.05%的原油,水含量测定范围的质量分数为 0.05%~2.00%;对于硫醇硫或二价硫离子硫的含量或二者的总量的质量分数少于 0.005%的原油,水含量测定范围的质量分数为 0.02%~2.00%。

注:大量物质和多种化合物凝聚或发生氧化还原反应会干扰卡尔·费休滴定法测定水含量。但原油中的干扰物质仅可能是硫醇和离子硫化物。当水含量测定范围的质量分数在 0.05%~2.00%时,质量分数少于 0.05%的硫干扰是很小的。

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

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

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

ISO 3733:1976 石油产品和沥青材料 水的测定 蒸馏法(Petroleum products and bituminous materials—Determination of water—Distillation method)

ISO 3734:1997 石油产品 残余燃料油中水和沉淀物的测定 离心法(Petroleum products—Determination of water and sediment in residual fuel oils—Centrifuge method)

3 原理

原油经混合器混合均匀后,称取一定量的试样注入到盛有滴定溶剂的卡尔·费休电位滴定仪的滴定容器中。用卡尔·费休试剂滴定水含量,直到电位终点。

4 试剂和材料

除非另有说明,在分析中仅使用分析纯试剂。

4.1 卡尔·费休试剂:使用满足本标准所述性能要求的商品试剂。

4.1.1 含吡啶卡尔·费休试剂:标称水当量为 5 毫克水每毫升试剂(5 mg/mL)。以甲醇或乙二醇—甲醚为基本溶剂。当按 7.2 所述进行标定时,此卡尔·费休试剂的最小水当量应为 3 mg/mL。4.6.1