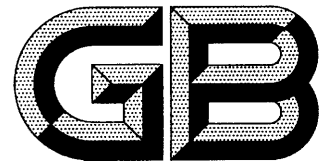


ICS 75.040
E 21



中华人民共和国国家标准

GB/T 11146—2009
代替 GB/T 11146—1999

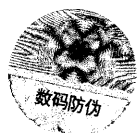
原油水含量测定 卡尔·费休库仑滴定法

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

(ISO 10337:1997, MOD)

2009-03-16 发布

2009-10-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准修改采用 ISO 10337:1997《原油水的测定 卡尔·费休库仑滴定法》(英文版)。

本标准与 ISO 10337:1997 的主要差异如下:

——本标准第 8 章公式注释 ρ 中,按我国规定的密度标准计量温度,将温度由“15 °C”改为“20 °C”,此修改对结果精密度无影响。

本标准对 ISO 10337:1997 做了下列编辑性修改:

- “该国际标准”一词改为“本标准”;
- 用小数点“.”代替作为小数点的逗号“,”;
- 删除国际标准的目次和前言;
- 重复性和再现性的文字表述按我国的习惯进行了修改。

本标准代替 GB/T 11146—1999《原油水含量测定法(卡尔·费休法)》。

本标准对 GB/T 11146—1999 的主要修订内容如下:

- 用库仑滴定法代替了容量滴定法;
- 对硫化物的干扰情况进行了详细说明;
- 增加了对样品处理过程混合器及混合样品步骤的描述;
- 根据 ISO 10337:1997,对方法的测量范围、取样量和精密度进行了修改。

本标准的附录 A 为规范性附录,附录 B 为资料性附录。

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。

本标准负责起草单位:中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院。

本标准参加起草单位:大庆油田工程有限公司、中国石油化工股份有限公司镇海炼化分公司。

本标准主要起草人:王树青、康威、姚淑华、肖学喜。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 11146—1989,GB/T 11146—1999。

原油水含量测定

卡尔·费休库仑滴定法

1 范围

1.1 本标准规定了用卡尔·费休库仑滴定法直接测定原油中水含量的方法。

1.2 对于硫醇硫或二价硫离子硫的含量或二者的总量(质量分数)在 0.005%~0.05%范围内的原油,该方法对水的测定范围(质量分数)是 0.050%~5.00%;对于硫醇硫或二价硫离子硫的含量或二者(质量分数)的总量少于 0.005%的原油,该方法对水的测定范围(质量分数)是 0.020%~5.00%。

注 1: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·费休库仑滴定法测定水含量。然而,原油中的干扰物质仅可能是硫醇和离子硫化物,并且,当测定水的(质量分数)范围在 0.050%~5.00%时,(质量分数)少于 0.05%的硫干扰很小。

注 2:对于硫醇硫或二价硫离子硫的含量或二者的总量(体积分数)少于 0.05%的原油,且水的(体积分数)不在 0.050%~5.00%范围之内时,附录 B 给出了另一可选择的用体积测量试样的试验方法。使用这种可选的体积测量法的限制参见附录 B。如果上述干扰物质硫醇硫或二价硫离子硫的含量或二者的总量(体积分数)少于 0.005%,该体积测量法也可用于测定 0.020%~5.00%范围的水含量(体积分数)。

1.3 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。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 4756—1998 石油液体手工取样法(eqv ISO 3170:1988)

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

ISO 3696:1987 分析实验室用水——技术规格和实验方法

ISO 3733:1999 石油产品和沥青材料——水的测定——蒸馏法

ISO 3734:1997 石油产品 残余燃料油中水和沉积物的测定——离心法

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卡尔·费休库仑仪的滴定池中,在阳极电解生成用于卡尔·费休库仑反应的碘。当所有的水被滴定,过量的碘通过电量终点检测器检测,滴定结束。基于反应的化学定量关系,1 摩尔碘与 1 摩尔水反应。根据法拉第定律即可求出样品含水量。

4 试剂

4.1 二甲苯,分析纯

4.2 卡尔·费休库仑试剂

使用满足 7.3 所述性能要求的可购买到的试剂。

4.2.1 阳极液

将商用卡尔·费休库仑阳极液和二甲苯按 6:4 的体积比混匀。倘若满足 7.3 的性能要求,也可使用其他比例的卡尔·费休库仑阳极液与二甲苯的混合液。

GB/T 11146—2009

4.2.2 阴极液

使用可购买到的卡尔·费休库仑阴极液。

4.3 水,符合 ISO 3696:1987 的 3 级要求。

5 仪器

5.1 自动卡尔·费休库仑滴定仪

注:目前可以买到的商用仪器有很多。这些设备的操作说明书厂商都会提供,这里不进行测试。

5.2 密闭的混合器,达到附录 A 给出的均化效率要求。

注:插入式混合器和循环式外部混合器,比如与原油自动取样系统一起使用的那些混合器都可以使用,只要它们符合附录 A 给出的要求。

5.3 注射器

试样由玻璃注射器注入滴定池中,注射器针头的长度应为插入隔膜后尖端可达到阳极液的液面下。针头的口径应尽可能细,但也不能过细,以免进样时引起反向压力或阻塞问题。

注 1:针孔的合适尺寸为 0.5 mm~0.8 mm。

注 2:推荐的注射器尺寸为:

- a) 10 μ L,具有固定针头,用于滴定器定期性能测试时水的注入;
- b) 250 μ L 和 1 mL,用于原油样品的取样。

5.4 天平:能够称量至 0.1 mg。

5.5 温度计:能够测量样品温度至 1 $^{\circ}$ C。

6 取样及样品的制备

6.1 概要

按照所规定的所有必须的步骤取样,以便从管线、储罐或其他系统中获得有代表性的样品,并把这些样品放入实验室试验容器中。

6.2 实验室样品

只有按照 GB/T 4756 或 SY/T 5317 规定获取的有代表性的样品,才能用于本标准的试验。

6.3 实验室样品的制备

除 6.2 外,还应遵循下列样品处理的步骤。

6.3.1 混合前要立即记录样品的温度。

6.3.2 做分析之前应立即混合实验室样品以确保其完全均匀。在最初的容器中混合实验室样品。其混合时间、混合功率(转速)和混合器相对于容器底部的位置确保执行附录 A 中的 A.3.3。原油的体积和水含量不应超过附录 A 中的 A.3.3 的最大准许值。

6.3.3 混合后立即记录实验室样品的温度。此次读取的和 6.3.1 中读取的温度升高不应超过 10 $^{\circ}$ C,否则会发生水分损失或造成乳状液不稳定。

7 操作步骤

7.1 仪器的准备

仪器按照要求进行准备和操作。在滴定池的外室加入阳极液,加入量以厂家推荐的高度为准;在内室加入阴极液,阴极液的高度要低于阳极液 2 mm~3 mm。密封所有连接到滴定池的接头,以防止大气中的湿气进入。打开滴定器和搅拌器,对滴定池里的残留湿气进行滴定直到终点。在背景电流稳定并小于仪器厂商推荐的最大背景电流之后,才能做后续操作。

注:如出现持续时间过长的高背景电流,可能是由于滴定池内壁潮湿引起的。轻轻摇晃滴定池(或加快搅拌速度)用电解液冲洗内壁。同时,检查所有装置以确保大气中的湿气不会进入到滴定池中。建议一直开着滴定器以稳定到一个低背景电流。

7.2 试验部分

7.2.1 按照 6.3.1~6.3.3 所述混合样品。取一支清洁、干燥且容量适宜的注射器(见表 1),用混合好的待测样品冲洗至少 3 次。马上抽取适量样品,用滤纸擦干净针头,准确称量注射器及其内容物,精确至 0.1 mg。将注射器插入滴定池内,开始滴定,针头低于液面注入全部试样。取出注射器擦净针头,重新称量注射器,精确到 0.1 mg,记录样品量。到达滴定终点后,记录滴定仪所显示的水含量滴定值。

表 1 取决于预期水含量的试样量

预期的水含量(质量分数)/%	试样量/g	滴定水量/ μg
0.02~0.1	1	200~1 000
0.10~0.5	0.5	500~2 500
0.50~5	0.25	1 250~12 500

注:如果完全不知道实验室样品的水含量,最好开始试验小的试样量,以避免滴定时间过长和试剂消耗过大。需要时可能对试样量做进一步调整。

7.2.2 当背景电流降到 7.1 显示的稳定读数时,另取一份试样做重复测定。在重新抽取和注入样品期间,应按附录 A 中的 A.3.3 确保样品是均匀和稳定的。测定的重复性应符合 10.1.1 规定的重复性要求。

7.2.3 用 10 μL 注射器吸满水并排出气泡,用滤纸擦干净针头,将注射器针头插到已达终点的电解液液面以下,快速将水注入,滴定水直至达到稳定的终点并保持至少 30 s。加入水后不要摇动滴定池。记录达到终点所显示的水含量测定结果。

7.3 校准试验

随着使用,试剂性能会降低,应通过准确注入 10 μL 水进行常规监控。建议间隔为初始新鲜试剂到注入 10 次试样后。当出现下列情况之一时,应更换阳极液和阴极液:

- 注入 10 μL 水的滴定结果超出了 $10\ 000\ \mu\text{g} \pm 200\ \mu\text{g}$;
- 背景电流持续偏高或者不稳定;
- 在滴定池出现相分离或者样品覆盖了电极;
- 滴定池的样品总量超过了阳极液体积的三分之一;
- 滴定仪显示错误信息建议更换电解液。

如果滴定池被原油污染,应用二甲苯彻底清洗阳极室和阴极室。不能用丙酮或其他酮类清洗。

8 计算

按式(1)计算水含量 w ,用质量分数表示:

$$w = \frac{m_2}{10^6 \times m_1} \times 100$$

$$= \frac{m_2}{10^4 \times m_1} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- w ——水含量(质量分数),%;
- m_1 ——试样质量,单位为克(g);
- m_2 ——滴定仪显示的水的质量,单位为微克(μg)。

如果另外要求将结果以体积分数表示,则用式(2)计算:

$$\varphi = w \times \rho \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- φ ——水含量(体积分数),%;

GB/T 11146—2009

w ——水含量(质量分数), %;

ρ ——原油样品在 20 °C 时的密度, 单位为千克每立方米(kg/m³)。

9 结果的表示

如果水含量(质量分数)小于 1.00%, 用质量分数报告样品的水含量, 精确到 0.001%。

如果水含量(质量分数)在 1.00%~5.00%之间, 用质量分数报告样品的水含量, 精确到 0.01%。

10 精密度

该试验方法的精密度由多个实验室测试结果的统计检验确定, 按下述规定判断试验结果的可靠性(95%置信水平)。

10.1 重复性, r

同一操作者使用同一仪器, 操作条件不变, 按照试验方法操作, 所得的连续试验结果之差不应超过式(3)所得的数值(见表 2)。

$$r = 0.040X^{2/3} \dots\dots\dots(3)$$

X 是质量分数在 0.020%~5.00%范围内结果的平均值。

10.2 再现性, R

不同的操作者在不同的实验室, 使用相同的试验材料, 按照试验方法操作, 所得的两个单独和独立的结果之差不应超过式(4)所得的数值(见表 2)。

$$R = 0.105X^{2/3} \dots\dots\dots(4)$$

X 是质量分数在 0.020%~5.00%范围内结果的平均值。

表 2 精密度区间

水含量(质量分数)/%	重复性 r	再现性 R
0.020	0.003	0.008
0.050	0.005	0.014
0.100	0.009	0.023
0.300	0.018	0.047
0.500	0.025	0.066
0.700	0.032	0.083
1.00	0.04	0.11
1.50	0.05	0.14
2.00	0.06	0.17
2.50	0.07	0.19
3.00	0.08	0.22
3.50	0.09	0.24
4.00	0.10	0.26
4.50	0.11	0.29
5.00	0.12	0.31

11 试验报告

试验报告应至少包括以下信息:

- a) 参照本标准；
- b) 试验产品的类型和完整的鉴定；
- c) 试验结果(见第 9 章)；
- d) 混合器的型号、混合器速度、混合时间和相对样品容器底部的混合位置；
- e) 样品混合前后的温度；
- f) 以协议或其他方式所定的与规定步骤的任何差异；
- g) 试验日期。

附录 A
(规范性附录)
样品处理

A.1 概要

A.1.1 在样品的提取点到实验室试验台或样品储存点之间的样品处理方法要确保样品维持其性质和完整性。

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处理步骤。因此,要参照适当的试验方法,给人们提供在抽取样品时关于样品处理的必要说明。如果采用的几个分析步骤中有不一致的要求,则单独抽取样品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 当配制组合样品时,要特别注意,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。此操作是非常困难的,应尽可能避免。

A.1.5 在取样地点不要将易挥发性液体样品转移到其他容器里,而要用最初的样品容器将其运送到实验室中,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**

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

对于含有水和沉淀物的液体样品,手动混合是不可能使水和沉淀物充分分散在样品中的。在样品的转移和二次取样之前,需要使用有力的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。无论哪种方法,推荐的均化体系是产生低于 50 μm 的水滴,但不小于 1 μm 。小于 1 μm 的水滴将形成一种稳定的乳状液,而且用离心法不能测定出水含量。

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,其轴的尖端位置距容器底部 30 mm 之内。混合器的剪切速率在 15 000 min^{-1} 下的操作通常是适宜的。其他的混合器如果性能合适也可以使用。

为了使原油或其他含有挥发性物质的样品中的轻组分损失最小,混合器通过一个密封套在封闭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 3 min 足够,但容器的大小和原油的类型都会对混合时间有影响,要检验样品是否变得均匀(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 $^{\circ}\text{C}$ 。

A.2.3 用密闭循环混合系统循环

用一个小泵,使固定地点或可携带容器中的样品,通过一个装在外部的静态混合器,在小孔管中进行循环。对于可携带的容器,使用一个可快速拆卸的连接器。关于泵的具体类型和性能选择按照厂家的操作说明进行。

使用的循环流速应使容器中的样品至少每分钟循环一次。

注：通常的混合时间是 15 min，但应按照水含量、碳氢化合物的类型和系统的设计而变化。

当全部样品混合后，在泵运转时通过循环管道的调节阀放出所需量的子样。然后放空容器，并通过泵输送足够的溶剂循环清洗整个系统，直到除去所有碳氢化合物的痕迹。

A.3 混合时间的确定

A.3.1 如果样品混合后保持均匀性和稳定性(例如完全易混合成分，比如已调和的润滑油添加剂)，继续进行混合，直至连续取出的样品得到相同的混合结果。这就是最少的混合时间。

注：此次混合过后样品是均匀的，将其部分取出转移后不用进一步混合仍可保持均匀性。

A.3.2 如果混合后的样品经过一段比较短的时间不再保持其均匀性(例如水和沉淀物作为混合物的一部分)，则按照 A.3.3 所述的特殊方法确定混合时间。

注：由于原油的特性，有必要在混合正在进行时获得子样。

A.3.3 要保证抽出的样品注入预称量容器内，大约达到四分之三处，并均化样品，记录混合时间、混合器速度和混合器在容器中相对于容器底部的位置。混合后放出重复试样，并立即按照一种标准方法测定它们的水含量(见 A.3.4)。如果试验结果非常一致，在方法的重复性范围内，记录得到的平均值作为空白水含量。如果试验不能得到一致的重复结果，则用更长的混合时间或更快的混合速度重复该项操作。

再称量样品容器并计算原油质量。加入准确计量的水，使水含量升高到大约 2%(质量分数)。用相同的混合时间、混合器速度和容器底部与混合器的相对位置均化样品，作为空白。混合后取重复试样并立即按照标准方法测定其水含量。如果结果符合方法的重复性，测得的水含量与已知的水的总量(加入的水加上空白中已知量的水)一致，则记录合适的混合条件。混合结束到取得第二次试样期间，样品已是均匀和稳定的。

如果结果不符合方法的重复性范围，应废弃这些结果。重复 A.3.3 的混合步骤，采用更长的混合时间和更快的混合速度，或改变其中之一。

A.3.4 不能用离心法(ISO 3734)或蒸馏法(ISO 3733)测定水含量以确定此混合系统，因为这些方法不能测定总水含量。

A.4 样品的转移

A.4.1 如果样品容器不是便携式的，或不便于将样品直接从样品容器抽取到实验室试验仪器中，可由一个便携式的样品容器将有代表性的试样转移到实验室。

A.4.2 转移样品的每一阶段，样品使用的每一步骤，都应按照 A.2 执行。样品容器中的样品必须是均匀的。

A.4.3 按照 A.3 规定的方法，确定每套容器和混合器组合的混合时间。

A.4.4 完成样品的转移期间，混合物应已是均匀和稳定的。这个期间很短，完成样品的转移不能超过 20 min。

附录 B (资料性附录)

可选的用体积测量试样的试验方法

B.1 概要

本可选试验方法包含了本标准中描述的原油水含量的测量方法,不同之处是采用体积测量注入滴定池的原油试样部分。本可选试验方法的局限性如下:

- 获取双方事先的协议;
- 原油的蒸汽压和粘性不会影响试样体积的准确测量。

B.2 原理

原理与第 3 章所述原理相同,不同之处是用体积测量试样而不是用质量。同时也遵循本标准的操作步骤,下文给出了不同之处。

B.3 其他干扰

注射器里气泡的出现将成为一个干扰源,导致结果偏低。原油形成气泡的趋势与原油的类型、条件和相应的蒸汽压相关。

可证实黏性的原油很难用精密注射器测量。

B.4 仪器

注射器:容量为 250 μL 、500 μL 和 1 mL,分别精确至 2 μL 、2 μL 和 10 μL 。

B.5 操作步骤

在混合之后立即将原油试样加进滴定池,操作步骤如 6.3.1~6.3.3 所示,试样加入方法如下。

用一支清洁、干燥并且容量适宜的注射器(参见表 B.1)抽取至少三份试样作为废液丢弃。马上抽取一份试样,用滤纸擦净针头,记录所取试样体积,精确至 2 μL 或 10 μL (参见 B.4)。将注射器插入滴定池内,开始滴定,保持针头低于液面完全注入试样。到达滴定终点后,记录滴定量所显示的水含量滴定值。

表 B.1 取决于预期水含量的试样量

预期的水含量(体积分数)/%	试样量/mL	滴定水/ μg
0.02~0.1	1	200~1 000
0.1~0.5	0.5	500~2 500
0.5~5	0.25	1 250~12 500

注:如果完全不知道实验室样品的水含量,最好开始试验小的试样量,以避免滴定时间过长和试剂消耗过大。

B.6 计算

按式(B.1)计算水含量 φ ,用体积分数表示:

$$\varphi = \frac{V_2}{10^6 \times V_1} \times 100$$

$$\varphi = \frac{V_2}{10^4 \times V_1} \dots\dots\dots (B.1)$$

式中:

φ ——试样水含量(体积分数), %;

V_1 ——试样体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——滴定水的体积,单位为纳升(nL)(相当于滴定仪上用微克显示的水的质量,即 1 nL 水的质量为 1 μ g)。

B.7 结果的表示

用体积分数报告样品的水含量,精确到 0.01%。

B.8 精密度

该试验方法的精密度由多个实验室测试结果的统计检验确定,按下述规定判断试验结果的可靠性(95%置信水平)。

B.8.1 重复性, r

同一操作者使用同一仪器,操作条件不变,按照正常和正确的试验方法,所得的连续试验结果之差不应超过式(B.2)所得的数值(见表 B.2)。

$$r = 0.056X^{2/3} \dots\dots\dots (B.2)$$

X 是体积分数在 0.020%~5.00%范围内结果的平均值。

B.8.2 再现性, R

不同的操作者在不同的实验室,使用相同的试验材料,按照正常和正确的试验方法,所得的两个单独和独立的结果之差不应超过式(B.3)所得的数值(见表 B.2)。

$$R = 0.112X^{2/3} \dots\dots\dots (B.3)$$

X 是体积分数在 0.020%~5.00%范围内结果的平均值。

表 B.2 精密度区间

水含量(体积分数)/%	重复性 r	再现性 R
0.02	0.004	0.008
0.05	0.008	0.015
0.10	0.01	0.02
0.30	0.03	0.05
0.50	0.04	0.07
0.70	0.04	0.09
1.00	0.06	0.11
1.50	0.07	0.15
2.00	0.09	0.18
2.50	0.10	0.21
3.00	0.12	0.23
3.50	0.13	0.26
4.00	0.14	0.28
4.50	0.15	0.31
5.00	0.16	0.33

GB/T 11146—2009

B.9 试验报告

当用体积测量试样时,需要在本标准引用加入附录 B。如果不这样做,任何用于法律和契约上的数据都无效。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
原 油 水 含 量 测 定
卡 尔 · 费 休 库 仑 滴 定 法
GB/T 11146—2009

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

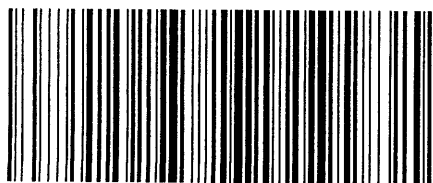
*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 21 千字
2009年6月第一版 2009年6月第一次印刷

*

书号: 155066 · 1-37308 定价 18.00 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)68533533



GB/T 11146—2009

打印日期: 2009年7月14日