

# 电量法测定原油盐含量方法的改进

杨 峥

(中国石油化工股份有限公司茂名分公司生产设备监测中心防腐所, 广东, 茂名 525000)

**摘要** 针对电量法测定原油盐含量标准存在问题提出改进要点,改进后滴定池在实验室使用数据表明完全达到标准测定精度要求,操作更为方便及稳定。

**关键词** 盐含量 电极 滴定池 离子膜

## 1、前言

随着炼油厂对设备腐蚀的严格控制,以及电脱盐技术的提高,脱后原油盐含量要求检测到0.2mg/L。已实施20余年的标准检测方法<sup>[1]</sup>基本能满足要求,但还存在下面不足:(1)参比室和阴极室使用的离子膜,更换不方便,离子膜容易破损造成数据不准。(2)参比电极需在极毒的氰化银电镀液中电镀,不方便,也不安全。(3)对于测定低含量样品没有减空白值,导致结果偏差。

在实验中采用洛阳高新开发区双阳仪器公司开发的LC-4盐含量测定仪,该仪器滴定池用砂芯代替离子膜,用银棒电镀一层氯化银作参比电极,在测定低含量样品时减去抽提使用的醇水空白值,能很好的解决原标准中存在的问题。

## 2、实验条件和方法

### 2.1 使用仪器

LC-4盐含量测定仪:洛阳高新开发区双阳仪器公司生产,采用微机控制和处理数据,不需要记录仪。

滴 定 池:洛阳高新开发区双阳仪器公司生产,参比室和阴极室使用砂芯隔离。

参比电极:采用银棒磨光清洗后,在10%氯化钠溶液中电镀一层氯化银,然后插入饱和醋酸银电解液中,可长期使用。

其它仪器:同标准方法所用仪器。

### 2.2 所用试剂

除不用氰化银电镀液外,其它同标准方法所用试剂

### 2.3 试剂配制

标准溶液:按标准方法配制浓度为10.34、20.68、51.75、103.4mg/L混合盐标准溶液,并增加0.20、0.60mg/L氯化钠的标准溶液。

其它溶液:同标准方法。

## 3、实验过程

3.1 对使用的醇水混合液及配制标样的混合醇空白值进行测定,所得空白值参与低盐含量样品结果计算。

3.2 按标准方法中的基本操作,分别注入浓度为10.34、20.68、51.75、103.4mg/L混合盐标准溶液,0.2、0.6mg/L氯化钠标准溶液,测定标准溶液的回收率,并与标准方法中提到的测定误差进行比较。

3.3 按标准方法对样品进行萃取,测定实际样品盐含量,并与标准方法中提到的测定偏差进行比较。

## 4、改进情况与测定结果讨论

### 4.1 滴定池改进

库仑分析法的理论基础是法拉第电解定律,此定律应用的前提是必须保证电解时电流效率为100%,即通过电解的电量全部用于析出滴定物质。在本实验中,盐含量滴定池是库仑仪的心脏,被测离子( $Cl^-$ )的浓度在这里被监测,其构成各部件如电极、隔离膜等性能的优劣决定是否能达到100%电流效率的实现。针对原标准配套使用的滴定池在使用过程中经常出现标样收率低于90%,离子交换膜破裂导致信号向负漂移的问题,LC-4库仑仪的盐含量滴定池进行部分改进,改进前后滴定池外观见图1,具体改进内容见表1:

**作者简介:** 杨 峥,女,1976年2月出生,工程师,主要从事炼油装置防腐效果监测工作。  
E-mail: yangzhengzitao@126.com



图 1 滴定池外观比较

表 1 滴定池改进情况

改进内容	原标准滴定池	LC-4 盐含量滴定池	改进效果描述
阴极室与参比室隔离方式	离子交换膜	砂芯	改用砂芯隔离，信号稳定，不会因离子交换膜破裂而引起的信号漂移，砂芯可以长期使用，省去频繁更换之苦
电解阳极	0.08 毫米银丝	银棒	原标准用银丝电极使用约 17 小时后即要重新打磨、缠绕、电镀，操作繁琐且易断裂，直接改用银棒打磨后在氯化钠溶液中电镀，操作简单，电镀层不易脱落，而且可以长时间使用，电流效率稳定
参比电极	需在氰化银溶液中电镀	在氯化钠溶液中电镀	改进后电极电镀安全无毒，保护操作人员身体健康和减少电镀液对环境的污染

#### 4.2 标准样品测定情况

考虑到用于样品处理的醇水混合液空白值会导致低含量结果的偏差，实验前先测定其空白值，方法为抽取 250  $\mu$ l 混合醇溶液及 250  $\mu$ l 的 1+3 醇水溶液，将仪器电流调至一档（电流为 50 毫安），启动手动积分模式，分多次进样测定其空白值，结果如表 2：

表 2 标准样品测定结果

样品名称	平行测定值(mg/L)										平均值(mg/L)
1+3 醇水	0.11	0.12	0.13	0.12	0.09	0.12	0.11	0.12	0.11	0.12	0.115
混合醇溶液	0	0	0	0							0.00

实验结果混合醇溶液空白值为“0”，因此在测定标准溶液回收率时可以忽略，1+3 醇水溶液的空白值一般在 0.1 ~ 0.2mg/L，新溶液配制好后测定其空白值，当样品测定值小于 3 时再扣减实际空白值即可。

按标准方法中的基本操作，测定标准溶液回收率，结果列于表 3。数据表明，相对误差均小于 5%，比标准方法中的要求好。

表 3 标准样品测定结果

标样浓度 (mg/L)	仪器测定值(mg/L)										平均值 (mg/L)	相对 误差 (%)
0.2	0.18	0.19	0.19	0.20	0.21	0.18	0.20	0.18	0.19	0.21	0.193	-3.50
0.6	0.58	0.56	0.58	0.62	0.59	0.60	0.57	0.61	0.57	0.59	0.587	-2.17
10.34	10.37	10.42	10.15	10.28	10.24	10.39	10.32	10.20	10.15	10.28	10.28	-0.58
20.68	19.84	19.78	20.34	20.74	20.94	21.04	19.95	20.07	20.19	20.92	20.381	-1.45
51.7	49.59	51.24	50.19	50.49	49.83	50.23	51.47	51.36	52.05	50.69	50.714	-1.91
103.4	102.47	102.33	104.96	100.34	99.38	105.46	99.73	99.09	99.28	100.98	101.402	-1.93

样品测定过程见图 2，对应结果列于表 4，数据表明，用两个结果的差表示的重复性小于 0.3，比标准方法中的要求好。

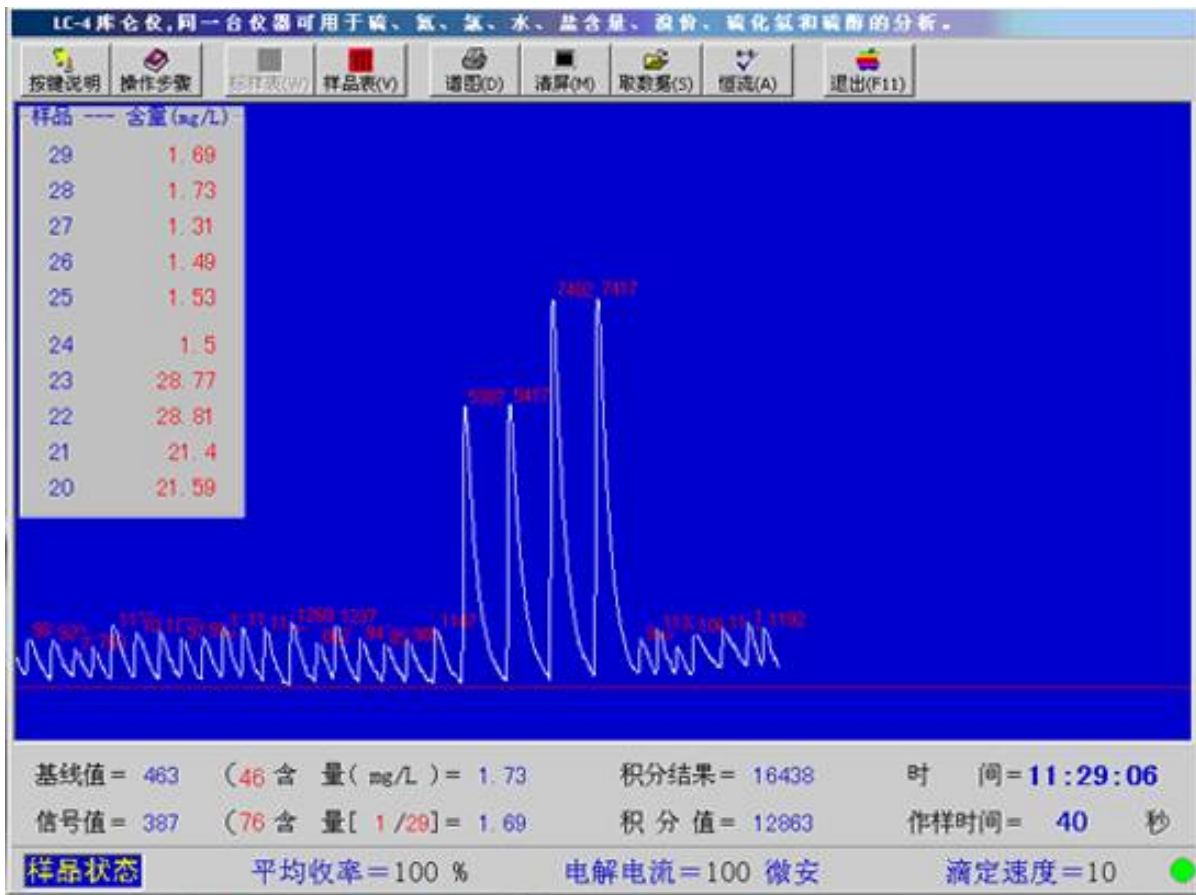


图 2 样品测定过程

表 4 样品测定结果

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
样品名称	2009100601		2009100602		2009100603		2009100604		2009100605	
结果	2.00	2.14	1.16	1.25	2.74	2.62	2.38	2.21	2.22	2.30
平均值	2.07		1.205		2.68		2.295		2.26	
重复性	0.14		0.09		0.12		0.17		0.08	
序号	11	12	13	15	14	16	17	18	19	
样品名称	2009100606		2009100607		2009100608		2009100609		2009100609	
结果	2.55	2.62	3.77	3.75	2.25	2.42	2.22	2.21	2.27	
平均值	2.59		3.76		2.335		2.215			
重复性	0.07		0.02		0.17		0.01			
序号	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
样品名称	2009100611		2009100612		2009100613		2009100614		2009100615	
结果	21.59	21.40	28.81	28.77	1.50	1.53	1.49	1.31	1.73	1.69
平均值	21.50		28.79		1.515		1.4		1.71	
重复性	0.19		0.04		0.03		0.18		0.04	
重复性最小值						0.01				
重复性最大值						0.19				
重复性平均值						0.10				

注：此次样品测定共 29 次，其中第 19 次样品为第三次进样，结果忽略，小于 3 的结果最后取平均值扣除醇水空白值方为该样品盐含量。

## 5、结论

滴定池采用砂芯代替离子膜后，信号更稳定，测量精度更高，且砂芯可以长期使用，省去了对离子膜破损的判别和更换。参比电极采用银棒在氯化钠中电镀代替在氰化银电镀液中镀银，安全环保，操作简单；电解阳极改用银棒，电极效率稳定。通过实验室长期的使用情况证明，改进后滴定池完全满足实际测定精度要求，且操作更方便，建议对原标准进行修改，以利于新技术更好地应用到分析化验工作中。

## 参考文献

1、SY/T 0536-94 原油盐含量测定法[电量法]

Improvement methods for coulometry determination of salt content in crude oil consumption  
(Yang Zheng ,Corrosion institute, Refinery equipment Monitoring Center ,Sinopec Maoming petrochemical company limited, Maoming,GuangDong, zip code:52500 )

【Abstract】 Aiming at the existing problems of the standards of coulometry for the determination of salt content of crude oil,proposing some improvment points which can be used in the laboratory for titration cell,expecting to show the data fully meet the standards of measurement precision, the operation more convenient and stable.

【Key Words】 Salt content, Electrode, Titration cell, Sand Core, Ion-exchange membrane