

# 用燃烧炉及离子色谱仪测定原油中总氯、有机氯、无机氯含量的方法研究

李春雄<sup>1</sup>, 林海<sup>1</sup>, 蔡润斌<sup>1</sup>, 李海煊<sup>2</sup>, 曲强<sup>1</sup>, 陈波<sup>1</sup>,  
谭智毅<sup>3</sup>, 刘益锋<sup>1</sup>, 陈业成<sup>1</sup>

(1. 湛江出入境检验检疫局, 广东 湛江 524022;  
2. 中国石油化工股份有限公司, 广西 北海 536000;  
3. 广东出入境检验检疫局, 广东 广州 51000)

**摘要:** 使用燃烧炉及离子色谱仪测定原油中总氯含量, 然后用常压蒸馏方法 (ASTM D86) 进行原油切割, 得到 204 °C 前馏分油, 以燃烧炉及离子色谱仪测定其中有机氯含量, 换算得到原油中有机氯含量, 最后通过差减法计算得到原油中无机氯含量。

**关键词:** 燃烧炉; 离子色谱仪; 原油; 总氯含量; 有机氯含量; 无机氯含量

**中图分类号:** O657.7

**文献标志码:** B

**文章编号:** 1006-3757(2014)01-0025-06

原油中的氯有不同形态, 既有以氯化钠、氯化镁、氯化钙等形式存在的无机氯, 也有以氯代烃形式存在的有机氯。原油本身含有的有机氯含量极低, 绝大多数为无机氯。但是, 在开采和运输的过程中, 为提高原油的流动性及采出率, 同时, 原油在管输时为防止蜡质凝固堵塞管道, 人为加入了大量的有机氯<sup>[1]</sup>。这部分有机氯用水洗及电脱盐的方法难以脱除, 它对后续的生产产生严重危害, 如设备的腐蚀、铵盐堵塞及垢下腐蚀、催化剂中毒等<sup>[2-5]</sup>。

为消除原油中氯的危害, 需要研究原油中氯化物的来源、存在形态及其在开采、储运、加工过程中的变化规律, 最基础的工作是建立原油中总氯、有机氯、无机氯的分析方法。据科技查新报告, 国内外仍无公认的用于测定原油或馏分油中总氯含量的标准分析方法, 传统的非标准方法主要有联苯基钠还原法和氧化微库仑法两大类<sup>[1]</sup>。有机氯含量的测定分析方法有 ASTM D4929<sup>[6]</sup> 及 GB/T18612<sup>[7]</sup>。无机氯的测定方法有 ASTM D6470<sup>[8]</sup> 和 SY/T 0536<sup>[9]</sup>。以上检测方法都存在一定的缺陷, 使用时有局限性。联苯基钠还原法仅适用于较轻的馏份油, 而不适合

原油。因为原油的粘度大、颜色深, 不利于有机氯转化反应及后续萃取操作, 还会影响滴定终点的判断。ASTM D4929 及 GB/T18612 属于氧化微库仑法, 在电位滴定过程受到其它卤素离子、阴离子干扰, 同时, 如果反应条件控制不当, 则不能确保无机氯定量地转化为 HCl, 最终导致总氯含量测定结果偏低; 原油中水溶性氯化物的萃取程度是 ASTM D6470 和 SY/T 0536 测定无机氯准确性的技术关键。

随着离子色谱技术的发展, 离子色谱逐渐在石化产品分析领域得到广泛认可和使用<sup>[10]</sup>。本方法综合 ASTM D86<sup>[11]</sup>、ASTM D4929 及 GB/T18612 等方法对原油进行处理, 使用燃烧炉及离子色谱仪测定原油中总氯含量, 再利用常压蒸馏方法进行原油切割, 得到 204 °C 前馏分油。同样以燃烧炉及离子色谱仪测定其中有机氯含量, 根据馏分油中有机氯含量及该馏分段的收率换算得到原油中有机氯含量, 最后通过差减法计算得到原油中无机氯含量。

本方法分别对原油、馏分油以同一测试方法, 前后 2 次使用离子色谱仪定量测定氯离子, 消除了其它卤素离子、阴离子的干扰, 无需萃取步骤得到原油

收稿日期: 2013-12-10; 修订日期: 2014-02-21.

基金项目: 广东出入境检验检疫局科研项目 (2012GDK17).

作者简介: 李春雄 (1966-), 男, 本科, 工程师, 主要从事石油产品检测. Tel: 0759-3188252. E-mail: zjlicx@126.com

通信作者: 林海, 男, 硕士, 工程师, 主要从事石油产品检测. Tel: 0759-3188152. E-mail: linhai117@126.com

中无机氯含量,测试过程便捷、高效、科学。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

自动进样器 ABC-210(日本三菱化学分析仪器);AQF-2100H 型裂解炉(日本三菱化学分析仪器);GA-210 样品吸收仪(日本三菱化学分析仪器);ICS-2100 离子色谱系统(DIONEX Thermo Fisher SCIENTIFIC)。氢氧化钾、去离子水、异辛烷、氯苯(优级纯,北京化工试剂厂);无水乙醇、甲苯、丙酮(分析纯,北京化工试剂厂);硅酮润滑脂。

测试样品取自广东湛江口岸,为阿联酋产的进口穆尔班原油。

### 1.2 原油中总氯含量的测定

按照 ASTM D4057<sup>[12]</sup>、GB/T4756<sup>[13]</sup> 要求取样、制样,样品密闭储存,取样后及时测定,步骤见图 1。



图 1 测定总氯含量技术路线图

Fig. 1 Technical route of analyzing total chlorine content

仪器开启之前先打开各路气体,调节压力至 0.3~0.5 Mpa 之间,然后打开仪器各部分的电源开关。调节气体流量:Ar 200 mL/min, O<sub>2</sub> 400 mL/min, WS Ar 100 mL/min。AQF 温度升至 900/1000 °C,用微量注射器抽取 10~30 μL 的样品注入 ABC 进样舟。由 ABC 自动进样器按设置的速度把样品带进裂解管,样品在 900/1000 °C 高温下的 AQF 中汽化与 O<sub>2</sub> 发生反应。燃烧气由载气(O<sub>2</sub>:Ar=400:200 mL/min)带进 GA 气体吸收仪,被去离子水吸收液吸收。吸收了氯离子的吸收液进入 ICS 离子色谱检测,得到总氯含量 W<sub>1</sub>。

### 1.3 原油中有机氯的测定

按照 ASTM D4057、GB/T4756 要求取制样,样品密闭储存,取样后及时测定,步骤见图 2。

用甲苯和丙酮一次将所有玻璃器皿冲洗干净,冲洗后,再用干氮气将玻璃器皿吹干。称量并记录圆底烧瓶和接受罐的质量,精确到 0.1 g。安装玻璃蒸馏装置。用 PVC 管将铜管线盘的一端与水源连接。将冰浴用冰水混合物添满,打开循环水,保持冷凝管的温度低于 10 °C。将 500 mL 原油试样装入已知质量的圆底烧瓶中,称量并记录装有原油的烧瓶

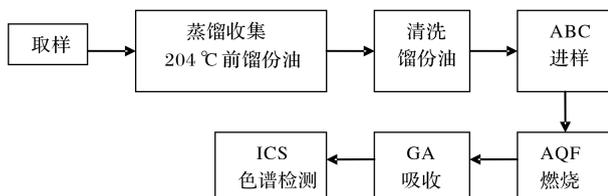


图 2 测定有机氯含量技术路线图

Fig. 2 Technical route of analyzing organic chlorine content

的质量,精确到 0.1 g,可得到原油样品质量 M<sub>1</sub>。将烧瓶连接到蒸馏装置上,放在电加热器中,打开电加热器电源,开始蒸馏。蒸馏过程中,调整电加热器调钮得到大约 5 mL/min 的蒸馏速度。当温度计读数达到 204 °C 时,拆开并移走接受罐,结束蒸馏,再关掉并移走电加热器。称量馏分油,精确到 0.1 g,可得到馏分油样品质量 M<sub>2</sub>,进一步得到馏分油收率 G<sup>[6-7]</sup>。

$$\text{馏分油收率 } G = (M_2 / M_1) \times 100\% \quad (1)$$

将馏分油从接受罐移到分液漏斗中,用相同体积的氢氧化钾溶液洗 3 遍,洗去 H<sub>2</sub>S,再用相同体积的去离子水洗 3 遍,洗去其中痕量的无机氯。将处理后的馏分油储存在干净的玻璃瓶中,待用。

用微量注射器抽取上述馏分油 10~30 μL 注入进样舟,按照 1.2 测定方法进行操作,得到有机氯含量 W<sub>2</sub>。

### 1.4 校准曲线

称取 1.587 g 氯苯,精确至 0.001 g,装入 500 mL 容量瓶中,用异辛烷稀释到满刻度,得到浓度 1 000 μg/mL 的氯标准储备溶液。再从上述标准储备溶液中移取 1.0 mL 至 100 mL 容量瓶,用异辛烷稀释到满刻度,得到浓度 10 μg/mL 的氯标准溶液<sup>[6-7]</sup>。

分析已知组成和浓度的标准样品溶液,分析图谱如图 3 所示,由数据处理系统生成校正曲线(R 值)。再分析样品溶液,数据处理系统将其结果与先前生成的校正曲线进行比较,最终得出样品的氯含量 W<sub>1</sub>,在吸收池中添加氢氧化钾标准物质,对样品测定结果进行校正。

## 2 结果与讨论

### 2.1 测试条件的优化

#### 2.1.1 氧气与氩气流量的选择

在 AQF 裂解炉中,为保证样品的充分燃烧,按

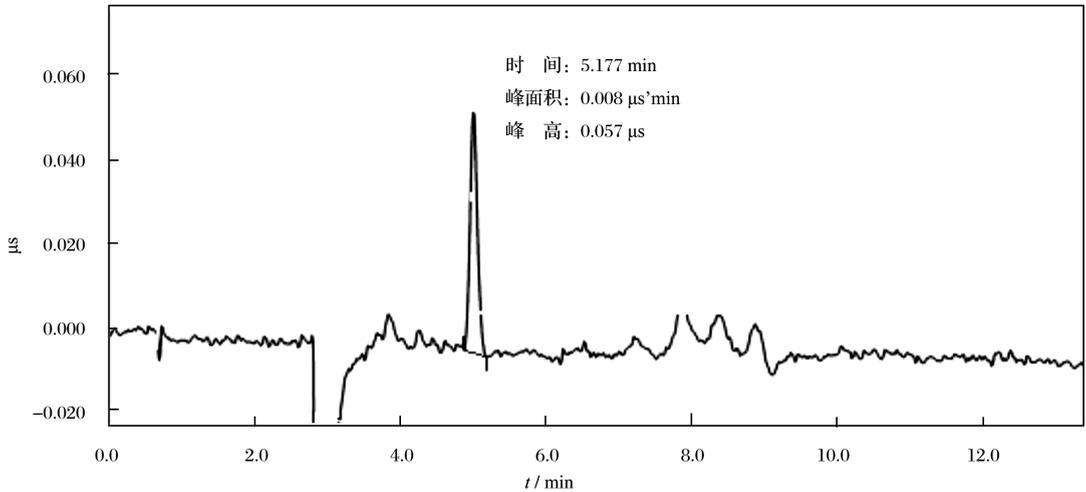


图 3 标准校正曲线

Fig. 3 Standard calibration curve

氧气: 氩气为 2:1 比例选择 5 种不同的进气量, 在其它条件相同的情况下, 用同一样品(氯含量 1.00  $\mu\text{g/g}$ ) 进行对比实验, 结果见表 1.

从表 1 看到, 5 种进气量的测试结果差别不大, 但从确保测试结果而又节约用气方面考虑, 通常选择氧气量为 400 mL/min, 氩气量为 200 mL/min.

表 1 不同进气量时氯含量的测定结果

Table 1 Results of chlorine contents with different sample sizes

进气量/(mL/min)		测量结果 /( $\mu\text{g/g}$ )
氧气	氩气	
460	230	1.05
400	200	1.04
340	170	1.06
280	140	0.89
220	110	0.99

### 2.1.2 进样量的选择

在其它条件相同的情况下, 用同一样品(氯含

量 0.3  $\mu\text{g/g}$ ), 采用 5 种不同的进样量, 进行对比实验, 结果见表 2.

表 2 不同进样量时氯含量的测定结果

Table 2 Results of chlorine contents of different sample sizes

进样量/ $\mu\text{L}$	10	20	30	40	50
测量结果/( $\mu\text{g/g}$ )	0.32	0.34	0.29	0.31	0.29

从结果看到, 5 种进样量的测试结果差别不大, 通常采用 10~30  $\mu\text{L}$  的进样量. 从设备寿命方面考虑, 不提倡采用较大的进样量.

### 2.1.3 标准曲线的选择

选 4 种不同浓度的标准溶液作标准曲线, 进行

8 次重复性试验, 结果见表 3.

表中显示, 8 条曲线的 R 值均大于 0.99, 表明曲线可用.

通过条件试验, 选择反应所需的氧气量为 400 mL/min, 氩气量为 200 mL/min; 进样量为 10~

30  $\mu\text{L}$ .**2.2 精密度和准确度**

使用本方法对低、中、高氯含量的标准样品

STD1 (浓度 0.5  $\mu\text{g/g}$ )、STD2 (浓度 5.0  $\mu\text{g/g}$ )、STD3 (浓度 10.0  $\mu\text{g/g}$ ) 的精密度和准确度进行考察,分别连续测试 15 次,其分析结果见表 4.

表 3 标准曲线  
Table 3 Standard curves

序号	浓度/( $\mu\text{g/g}$ )					R
1	0.4	1.0	2.0	3.0		0.9983
2	0.4	1.0	2.0	3.0		0.9989
3	0.4	1.0	2.0	3.0		0.9947
4	0.4	1.0	2.0	3.0		0.9988
5	0.4	1.0	2.0	3.0		0.9925
6	0.4	1.0	2.0	3.0		0.9999
7	0.4	1.0	2.0	3.0		0.9962
8	0.4	1.0	2.0	3.0		0.9999

表 4 方法的精密度和准确度  
Table 4 Precision and accuracy

标准物质 编号	氯含量/( $\mu\text{g/g}$ )				相对标准偏差 (RSD, %)
	测定值	平均值	推荐值		
STD1	0.48	0.50	0.50	0.49	4.68
	0.49	0.53	0.47		
	0.51	0.47	0.45		
	0.48	0.49	0.52		
	0.51	0.46	0.52		
STD2	4.88	5.25	4.92	4.98	3.67
	4.98	4.88	4.72		
	4.74	4.94	4.80		
	5.12	5.11	5.19		
	5.20	5.18	4.85		
STD3	10.83	10.36	9.78	10.07	6.06
	9.78	10.01	10.83		
	8.99	10.73	10.21		
	11.06	9.68	9.15		
	9.99	9.62	10.05		

以上测定结果,其平均值与标准值之差分别为 0.01、0.02、0.07,表明该方法准确可靠. 相对标准

偏差分别为 4.68%、3.57%、6.06%，均小于 10%，精确度较高。

### 2.3 加标回收率

使用 1.4 配制的氯标准溶液，在已知含量的样品中加入一定量的标准溶液，按照 1.2 所述方法进行测定，结果见表 5。

### 2.4 样品结果分析

为验证本方法的适用性，选择部分原油样品，按照本方法测定原油中总氯、有机氯和无机氯含量，并与氧化微库仑法测定原油中总氯含量相比较，结果显示，本方法和氧化微库仑法测试结果吻合性较好，具体见表 6。

表 5 回收率试验结果  
Table 5 Results of test recovery

	测定值/( $\mu\text{g/g}$ )	加标量/( $\mu\text{g/g}$ )	测定总量/( $\mu\text{g/g}$ )	回收率/%
1	2.3	2.0	4.1	95.3
2	7.6	2.3	10.4	105
3	5.1	2.8	7.6	96.2

表 6 分析样品方法比对  
Table 6 Comparison of analytical methods ( $\mu\text{g/g}$ )

样品	本方法			氧化微库仑法(总氯)
	总氯	有机氯	无机氯	
1	8.0	3.2	4.8	8.2
2	8.9	3.4	5.6	9.2
3	8.4	3.3	5.2	8.8
4	7.6	2.4	5.2	7.9

## 3 结语

本方法与氧化微库仑法的区别仅在于样品经蒸馏处理完毕后，对馏分油的分析方法不同。氧化微库仑法是根据法拉第定律通过电量分析计算得到样品的氯含量，本方法采用离子色谱分析氯离子。离子色谱法的特点是准确性高，测定操作简便、快捷，检测周期短，目前国内很多炼油厂都运用本方法对其原油、中间产品及成品油中各种形态氯进行测试及监控。

### 参考文献:

[1] 杨德凤,何沛,王树青. 原油中氯含量分析方法的研究及应用[J]. 石油炼制与化工, 2010,04:31-35.  
[2] 樊秀菊,朱建华,宋海峰,等. 原油中氯的危害、来源及分布规律研究[J]. 现代化工,2009,S1:340-343.  
[3] 樊秀菊,朱建华,宋海峰,等. 原油/馏分油中氯的分

布规律[J]. 辽宁石油化工大学学报,2009,04:39-42.  
[4] 张战军,吴世逵,于洪颖,等. 原油中氯的来源、危害及其防护措施[J]. 广东石油化工学院学报,2013,04:1-4.  
[5] 王振宇,王征,沈明欢,等. 塔河原油中有机氯来源分析和脱除[J]. 石油炼制与化工,2013,04:86-90.  
[6] 美国材料与试验协会. ASTM D4929 原油中有机氯含量测定的标准试验方法[S].  
[7] 美国材料与试验协会. GB/T18612 原油中有机氯含量的测定(微库仑法)[S].  
[8] 美国材料与试验协会. ASTM D6470 原油中无机氯含量测定的标准试验方法[S].  
[9] 美国材料与试验协会. SY/T0536 原油中无机氯含量的测定(微库仑法)[S].  
[10] 任飞,邬蓓蕾,叶佳楣,等. 氧弹燃烧-离子色谱法测定原油中氯和溴[J]. 理化检验(化学分册),2012,11:1350-1352.

- [11] 美国材料与试验协会. ASTM D86 石油产品常压蒸馏的标准试验方法[S].
- [12] 美国材料与试验协会. ASTM D4057 石油及石油产品手工取样法[S].
- [13] 中国国家质量监督检验检疫总局和中国国家标准化管理委员会. GB/T4756 石油及石油产品手工取样法[S].

## Determination of Total Chlorine, Organic Chloride and Inorganic Chloride Content in Crude Oil by Furnace and Ion Chromatograph

LI Chun-xiong<sup>1</sup>, LIN Hai<sup>1</sup>, CAI Run-bin<sup>1</sup>, LI Hai-huan<sup>2</sup>, QU Qiang<sup>1</sup>, CHEN Bo<sup>1</sup>, TAN Zhi-yi<sup>3</sup>,  
LIU Yi-feng<sup>1</sup>, CHEN Ye-cheng<sup>1</sup>

(1. Zhanjiang Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau, Zhanjiang 524022;

2. China Petroleum & Chemical Corporation, BeiHai 536000;

3. Guangdong Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau, Guangzhou 510000)

**Abstract:** A method for the determination of total chlorine in crude oil using a furnace and an ion chromatograph has been established. An atmospheric distillation method was used to obtain the fraction before 204 °C (ASTM D86). The total chlorine content in the fraction was also determined by the furnace and ion chromatography. According to the result and the percentage of fraction in crude oil the organic chloride content can be calculated, and the inorganic chloride content in crude oil can be obtained by subtraction.

**Key words:** furnace; ion chromatograph; crude oil; total chlorine content; organic chloride content; inorganic chloride content

**Classifying number:** O657.7