



中华人民共和国国家标准

GB/T 8929—2006
代替 GB/T 8929—1988

原油水含量的测定 蒸馏法

Crude petroleum—Determination of water—Distillation method

(ISO 9029:1990, MOD)

2006-01-18 发布

2006-07-01 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

前 言

本标准修改采用 ISO 9029:1990《原油水含量测定法(蒸馏法)》(英文版)。

本标准根据 ISO 9029:1990 重新起草。本标准与 ISO 9029:1990 的主要技术差异如下:

- 将引用标准改为我国相应的国家标准和行业标准;
- 将附录 A 引用的 ISO 3170:1988 和 ISO 3171:1988 的相关内容改为相应的我国国家标准和行业标准的的相关内容;
- 在“范围”一章中,增加了“超出这个范围,可参照此精密度数据执行。”的内容;
- 在“溶剂”一章中,增加了“使用油漆工业用溶剂油作为蒸馏溶剂”和“仲裁试验应以二甲苯作溶剂的试验结果为准。在操作中应按附录 A 充分均化样品,防止溶剂爆沸,并充分通风,避免吸入有害的溶剂蒸气。”的内容;
- 在 9.3 条后面增加一个注,规定也可使用室温自来水作为循环冷却水,但在仲裁实验和对实验结果有争议时,要使用(20~25)℃的循环冷却水;
- 为使用方便,重复性和再现性的文字表述按我国习惯进行了修改。

本标准代替 GB/T 8929—1988《原油水含量测定法(蒸馏法)》。

本标准与 GB/T 8929—1988 的主要技术差异如下:

- 在“范围”一章中,增加了“本方法的精密度数据是在原油水含量(体积分数)低于 1% 的条件下测定的,超出这个范围,可参照此精密度数据执行”的内容;
- 增加了“规范性引用文件”一章;
- 增加了“意义和用途”一章;
- 在“溶剂”一章中,将符合 GB 3407《石油混合二甲苯》中 5℃石油混合二甲苯的要求改为符合 GB 3407《石油混合二甲苯》中优级品的要求,并增加了“仲裁试验应以二甲苯作溶剂的试验结果为准。在操作中应按附录 A 充分均化样品,防止溶剂爆沸,并充分通风,避免吸入有害的溶剂蒸气。”的内容;
- 在“仪器”一章中,增加了有关“喷雾器”和“尖状小工具”的叙述;
- 将原标准第 4.2.3 条中“……用校正过的 10 mL、20 mL、50 mL、100 mL 或 200 mL 量筒量取流动液体。……用至少 200 mL 二甲苯以每次 40 mL 分 5 次洗涤量筒”改为“……量筒的容积要与所选择的试样量一致。……用与量筒相同体积的二甲苯(见第 6 条)分 5 份清洗量筒”;
- 增加了附录 A:样品处理。

本标准的附录 A 为规范性附录。

本标准由中国石油化工股份有限公司提出。

本标准由中国石油天然气集团公司油气计量与分析方法专业标准化技术委员会归口。

本标准起草单位:中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院、中国石油原油及石油产品质量监督检验中心。

本标准主要起草人:薄艳红、李季成。

本标准于 1988 年首次发布。

原油水含量的测定 蒸馏法

1 范围

本标准规定了用蒸馏法测定原油中水含量的方法。本方法的精密度数据是在原油水含量(体积分数)低于1%的条件下测定的,超出这个范围,可参照此精密度数据执行。

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 3407 石油混合二甲苯(GB 3407—1990, neq ISO 5280:1979)

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

QB 1504 实验室玻璃仪器——互换性锥形磨砂接头(QB 1504—1992, eqv ISO 383:1976)

SH 0005 油漆工业用溶剂油

SY 5317 原油管线自动取样法(SY 5317—1988, neq ISO 3171:1988)

3 意义和用途

在原油的加工、买卖和运输中,应准确测定原油中水的含量。用本方法测定的水含量,用于修正原油交接所涉及的原油数量。

4 原理

在回流条件下,将试样和不溶于水的溶剂混合加热,样品中的水被同时蒸馏。冷凝后的溶剂和水在接受器中连续分离。水沉降在接受器的刻度管中,溶剂则返回到蒸馏烧瓶。

5 仪器

5.1 一般要求

本标准的推荐仪器如图1所示,由一个玻璃蒸馏烧瓶、一个冷凝管、一个带刻度的接受器和一个加热器组成。

5.2 蒸馏烧瓶

1 000 mL,配有 24/39 锥形磨口的圆底玻璃蒸馏烧瓶。

5.3 接受器

最小刻度值为 0.05 mL,带有 24/39 锥形磨口的 5 mL 的玻璃制接受器。

5.4 冷凝管

接受器(5.3)应连接一个长 400 mm 的冷凝管。

5.5 干燥管

一个装有自指示干燥剂的干燥管,放置在冷凝管(5.4)的顶部。

注:干燥管是为了防止空气中水分进入。

5.6 加热器

任何可以把热量均匀地分布到蒸馏烧瓶整个下半部分的合适的气体或电加热器都可以使用。从安全因素考虑电加热套更为适合。

5.7 喷雾器

用于向下洗涤冷凝管的内管,如图2所示。

单位为毫米

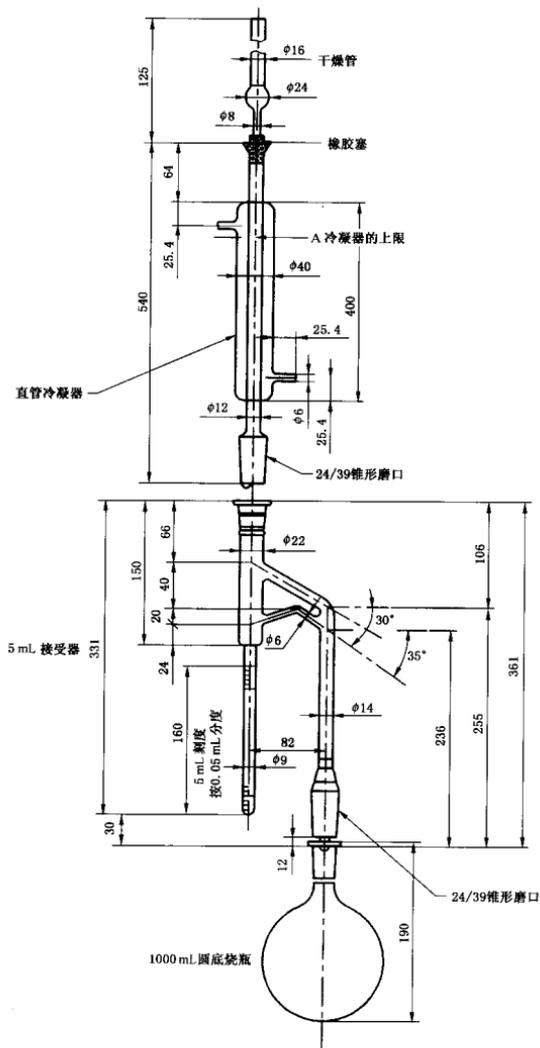


图1 蒸馏仪器

5.9 仪器标定

整套仪器要按照第7条的规定进行标定和试验,所得读数要在规定的允差范围内。

6 溶剂

使用符合 GB 3407 中优级品要求的二甲苯或符合 SH 0005 要求的油漆工业用溶剂油作为蒸馏溶剂,通过空白试验来确定溶剂的水含量(见 9.6 条),但仲裁试验应以二甲苯作溶剂的试验结果为准。在操作中应按附录 A 充分均化样品,防止溶剂爆沸,并充分通风,避免吸入有害的溶剂蒸气。

7 标定和回收试验

7.1 一般要求

在最初使用前,按照 7.2 的要求标定接收器。在一系列试验之前,按照 7.3 的要求检查整套仪器。

7.2 标定

在首次使用前,要检验接受器刻度的精度,使用一个 5 mL 的微量滴定管或是能读准至 0.01 mL 的精密微量移液管,以 0.05 mL 的增量逐次加入蒸馏水。如果加进的水量和观察的水量的偏差大于 0.05 mL,则废弃这个接受器或重新标定。

7.3 回收试验

向仪器中加入 400 mL 干燥的溶剂(最大含水量(质量分数)0.02%)并按照第 9 条的规定来检验整套仪器回收水的总量。最初的操作完成后,倒掉接受器中的液体并用滴定管或微量移液管向蒸馏烧瓶中直接加入 $1.00\text{ mL}\pm 0.01\text{ mL}$ 的蒸馏水,继续按第 9 章的规定操作。重复本步骤,但向蒸馏烧瓶中加入 $4.50\text{ mL}\pm 0.01\text{ mL}$ 的蒸馏水。

如果接受器的读数在表 1 规定的允差范围内,则认为整套仪器是合格的。

表 1 水回收量的允差

单位为毫升

接受器在 20℃ 的最大容量	在 20℃ 加进的水的体积	在 20℃ 回收水的允差
5.00	1.00	1.00 ± 0.025
5.00	4.50	4.50 ± 0.025

7.4 操作故障

读数超出允许值则认为这是由于蒸汽泄露、蒸馏速度太快、接受器刻度不准确或是外来湿气进入造成的操作故障。如果这些故障能被鉴别,则应消除故障并按照 7.3 重做回收试验。

8 取样(见附录 A)

8.1 一般要求

取样要求从管线、油罐或其他系统的内容物中取得有代表性的试样并放置到实验室的试验容器中。

8.2 实验室样品

本标准应按 GB/T 4756 或 SY/T 5317 取得的有代表性的试样。

8.3 试样的准备

除第 8.2 条的规定外还应用以下的样品处理步骤。

8.3.1 基于样品的预期含水量,根据表 2 选择试样量。

如果怀疑混合样品的均匀性,而样品量与预期的含水量(见表 2)不一致时,应该用样品的总体积进行测定。如果以上情况不可能时,则至少应测定 3 份试样,报告所有的测定结果并记录它们的平均值作为试样的含水量。

表 2 试样量

预期水含量(质量分数或体积分数)/ %	大约试样量/ g(或 mL)
50.1~100.0	5
25.1~50.0	10
10.1~25.0	20
5.1~10.0	50
1.1~5.0	100
0.5~1.0	200
<0.5	200

8.3.2 测量水的体积分数时,用容积等于按 8.3.1 所选试样量的量筒量取流动液体。仔细缓慢地倾倒试样达到量筒的所要求的刻度并避免夹带空气,严格调整液面尽可能地达到所要求刻度。仔细地把试样倒入蒸馏烧瓶中,用与量筒相同体积的溶剂(见第 6 条)分 5 份清洗量筒,并把清洗液倒入烧瓶中。要彻底倒净量筒,以确保试样完全转移。

8.3.3 测定水的质量分数时,把试样直接倒入蒸馏烧瓶中,称量试样(见 8.3.1)。如果必须使用转移容器(例如:烧杯或量筒),用 8.3.2 中叙述的相同的方法把溶剂分 5 份清洗容器,并把清洗液倒入烧瓶中,然后计算试样的质量。

9 步骤(见附录 A)

9.1 本标准的精密度会受到附着在仪器上的水滴影响,因小水滴没有沉降到水间接接受器中而无法测量到。为了减少这种影响,至少每天化学清洗所有的仪器,以除去表面附膜层和有机物残渣,因为这些物质会阻碍仪器中水的自由滴落。如果试验的样品的性质会引起持久的污染,要求做更频繁清洗。

9.2 测定水的体积分数,按照 8.3.2 的步骤要求进行。在烧瓶中加入足够的溶剂,使其总体积达到 400 mL。

9.2.1 测定水的质量分数,按照 8.3.3 的步骤要求,在烧瓶中加入足够的溶剂,使其总体积达到 400 mL。

9.2.2 为了减少爆沸,磁力搅拌器是最有效的装置。玻璃珠或其他的沸腾辅助手段,虽然作用较小,但也可以使用。

9.3 按照图 1 装配仪器,确保所有接头的气密性和液密性。要求玻璃接头不涂润滑脂,通过冷凝夹套的循环水的温度在 20℃~25℃。

注:在一般情况下,通入冷凝器夹套的循环水可为常温自来水,如果对试验结果有争议和仲裁实验时,则应将循环冷却水的温度保持在 20℃~25℃。

9.4 加热蒸馏烧瓶。由于原油的类型能较大地改变原油-溶剂混合物的沸腾性质,所以加热的初始阶段要缓慢加热(大约 0.5 h~1 h)以防止爆沸和系统的水分损失(冷凝液不能高于冷凝管内管的 3/4 处——图 1 的 A 点;为了使冷凝液容易洗下来,冷凝液要尽量保持接近在冷凝管冷却水的进口处)。初始加热后,调整沸腾速度以便使冷凝液不高于冷凝管内管的 3/4 处。馏出物应以每秒(2~5)滴的速度滴进接受器。继续蒸馏,直到除接受器外仪器的任何部位都看不到可见水,并且接受器内的水的体积在 5 min 内保持为常数。

如果冷凝管内管中有水滴持续积聚,用溶剂冲洗(建议使用一个喷雾器(5.7)或相当的器具)。必须在加热停止至少 15 min 后进行冲洗以防止爆沸。将油性破乳剂加入到溶剂洗液中,使其体积分数为 $1\ 000\times 10^{-6}$ 可帮助除去黏附的水滴。冲洗后,蒸馏至少 5 min,缓慢加热防止爆沸。

重复此步骤直到冷凝管内没有任何可见水并且接受器内水的体积在至少 5 min 内保持为常数。如果这个步骤不能除掉水时,使用尖状小工具或聚四氟乙烯刮具或是相当的器具,以便把水刮进接受

器中。

9.5 当水完全被转移后,让接受器和其内容物冷却至室温。用尖状小工具(5.8)或聚四氟乙烯刮具把黏附在接受器上的任何水滴刮进水层里。读出接受器中水的体积。接受器是按 0.05 mL 的增量刻度的,但是体积要估读至接近 0.025 mL。

9.6 将 400 mL 溶剂倒入蒸馏烧瓶中,按 9.1~9.5 的步骤进行空白试验。

10 结果表示

使用下面一个合适的公式计算样品的水含量。以水分的体积分数 φ_v 、 φ_m 或质量分数 w_c 计,数值以 % 表示。

$$\varphi_v = \frac{V_2 - V_0}{V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$\varphi_m = \frac{V_2 - V_0}{(m/\rho)} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

$$w_c = \frac{V_2 - V_0}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

V_0 ——做空白试验时接受器中水体积的数值(修约到 0.025 mL),单位为毫升(mL);

V_1 ——试样的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——接受器中水的体积的数值(修约到 0.025 mL),单位为毫升(mL);

m ——试样质量的数值,单位为克(g);

ρ ——样品密度,单位为克每毫升(g/mL)。

假定水的密度为 1 g/mL。

如果存在挥发性的水溶性物质,可当作水测量。

报告水含量的结果修约到 0.025%。

11 精密度

本方法的精密度由各实验室在 0.01%~1.0% 范围(体积分数)内的实验结果统计得来(95% 的置信水平)。

11.1 重复性

同一操作者用同一仪器在恒定的操作条件下对同一种测定试样,按试验方法正确地操作所得连续测定结果之间的差,不超过以下数值:

含水量(体积分数)从 0.0%~0.1%:见图 3;

含水量(体积分数)从 0.1%~1.0%:体积分数为 0.08%。

11.2 再现性

不同操作者,在不同实验室对同一测定试样,按试验方法正确地操作得到的两个独立的结果之间的差,不超过以下数值:

含水量(体积分数)从 0.0%~0.1%:见图 3;

含水量(体积分数)从 0.1%~1.0%:体积分数为 0.11%。

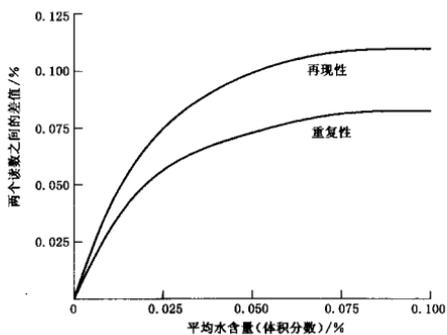


图3 水含量(体积分数)在0.0%~0.1%之间的方法精密度

12 报告

实验报告至少包括以下内容：

- a) 鉴定被测产品必须的所有细节；
- b) 参照标准；
- c) 试验结果(见第10条)；
- d) 如果做了多次试验(见8.3),应有每次试验的单独结果；
- e) 与规定步骤的任何差别；
- f) 试验日期。

附录 A
(规范性附录)
样品处理

注：本附录重复了 GB/T 4756—1998 中样品处理的内容，并且与其相应的条款基本相同。

A.1 综述

A.1.1 在样品的提取或抽取点与实验室试验台或样品储存点之间的处理样品方法都应保证保持样品的性质和完整性。

A.1.2 处理样品的方法应取决于取样的目的，要使用的实验室分析方法常常会要求一个要同它结合的特殊处理方法。由于这个原因，参考适当的试验方法，并把涉及样品处理的必要说明交给取样者。如果要应用的分析方法有不一致的要求，就要分开抽取样品，并对每个样品采用合适的取样方法。

A.1.3 对于下列各项要特别注意：

- a) 含有挥发性物质的液体，因为会出现蒸发损失；
- b) 含有水和(或)沉淀物的液体，因为水和(或)沉淀物在样品容器中有分离的倾向；
- c) 具有潜在的蜡沉积物的液体，如不保持足够的温度，可能出现沉淀物。

A.1.4 制作组合试样时，要特别注意，挥发性液体不能损失轻组分，也不能改变水和沉淀物的含量。这是一个很难的操作，如有可能，应尽量避免进行这一操作。

A.1.5 不能在取样地点把挥发性液体转移到其他容器中，而应在初始的样品容器中把样品运输到实验室。如果必需就地转移，则要冷却和倒置样品容器。样品含有挥发性组分和游离水时，必须特别小心。

A.2 样品的均化

A.2.1 引言

本条叙述了含有水和沉淀物或其他任何方式的不均匀样品，在从样品容器转移到更小的容器或实验室仪器之前，进行均化的方法。A.3 条给出了转移前检验样品是否被混合好的方法。

手工搅拌含有水和沉淀物的液体样品，是不能充分地分散样品中水和沉淀物的。为了在转移和细分试样之前均化样品，必须使用剧烈地机械混合或液力混合。

均化可以使用不同的方法。但不论使用哪种方法，都建议均化系统要使水滴小于 $50\ \mu\text{m}$ ，而不能小于 $1\ \mu\text{m}$ 。因为小于 $1\ \mu\text{m}$ 的水滴会形成稳定的乳液，从而不能使用离心法测定水分含量。

A.2.2 用高剪切机械混合器均化

将一个高剪切力的机械搅拌器插进样品容器中，使旋转元件距容器底部不超过 30 mm。把搅拌器的旋转叶片控制在大约 3 000 r/min 通常是适宜的。其他的装置，如果性能良好，也可使用。

为了减少原油或含有挥发性化合物的其他样品的轻组分损失，要通过装在试样容器上的密封压盖操纵搅拌器。把样品搅拌到完全均匀为止。一般搅拌 5 min 就足够了，但容器的大小和样品的性质影响均化时间。因此需要检验样品是否已均匀(见 A.3)。

注：高剪切混合器常常会产生稳定的乳液，而使得不能用离心法测定搅拌后的水含量。

在混合期间要避免温度显著升高。

A.2.3 用外部搅拌器循环

本方法可用于固定安装的样品容器和便携式容器，对于后者，要使用一个快速拆卸的连接器。使用一个小泵，通过安装在小内径管线上的静力混合器，在外部循环内含物。外部混合器可以有不同型式的设计，但要遵循制造厂的操作说明书。

使用的循环流速要足以使内含物每分钟至少循环1次。典型的混合时间是15 min,但这将根据水含量、烃的类型和系统的设计而改变。当全部试样完全混合时,不停泵,从循环管线上的阀放出要求数量的样品,然后抽空容器,泵入溶剂并彻底清洗整个系统,直到除净烃的全部痕迹为止。

A.3 混合时间的检验

A.3.1 无论选择什么方法从非均匀混合物中取得子样,都要检查混合方法的适用性和得到合适的混合样品所需要的时间。

A.3.2 如果样品在混合之后保持均匀和稳定(例如:象掺和了添加剂的润滑油各组分是完全可溶的),应继续进行混合,直到从样品主体相继抽出的样品得出相同的试验结果时为止。这样确定最短的混合时间。

注:当样品在这个时间后是均匀的,并保持这种状况,不用进一步混合,就可以进行从主体转移。

A.3.3 如果样品混合后在短时间内不能保持均匀时(例如:水和沉淀物是混合物的一部分),就要使用特殊的方法按A.3.4所述来检验混合时间。

注:由于轻烃的特性,细分样品时必须在不断混合下进行。

A.3.4 要确保抽出的样品装到容器的大约四分之三,按一已知的时间均化样品,做好记录。在这个时间内,按时抽出一小部分,立即用标准方法试验每小份的水含量(见A.3.5),当试验结果恒定时,记录得到的值作为空白水含量。

加入1%~2%准确测量过的水,用与空白均化时间相同的时间进行均化,然后取样。如果所测定的水含量之间能较好的吻合(在标准方法的重复性范围之内),就再加入1%~2%准确测量过的水,重复这个操作。如果试验结果仍然有较好的吻合,就认为这个混合时间是足够的。

如果试验结果未能较好的吻合,就废弃它们,回到方法开始,并使用更长的混合时间。

A.3.5 当离心法(GB/T 6533)不能可信地给出总水含量时,对于混合系统的这个检验,不能用其测定水含量。

A.4 样品的转移

A.4.1 如果样品接受器不是便携式的,或者不能方便地把样品直接从接受器取进实验室试验仪器中时,为了运输到实验室,要把代表性样品转移到便携式容器中。

A.4.2 在样品转移的每一步,重要的是使用A.2规定的方法之一来均化被取样的容器中的内含物。

A.4.3 对于容器和混合器的每一次结合,都要使用A.3规定的方法之一来检验混合时间。

A.4.4 要在已知混合物是均匀和稳定的期间内来完成样品的转移。这个期间是很短,要在不超过20 min的时间内完成转移。