



CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM

TIÊU CHUẨN VIỆT NAM

DẦU MỎ VÀ SẢN PHẨM DẦU MỎ; SẢN PHẨM DẦU SÁNG

TCVN 3749 — 83 + TCVN 3750 — 83;

TCVN 3754 — 83.

HÀ NỘI — 1986

Cơ quan biên soạn:

Viện Dầu khí Việt nam
Tổng cục dầu khí Việt nam

Cơ quan đề nghị ban hành:

Tổng cục dầu khí Việt nam

Cơ quan trình duyệt:

Cục Tiêu chuẩn – Đo lường – Chất lượng
Nhà nước

Ủy ban khoa học và kỹ thuật Nhà nước

Cơ quan xét duyệt và ban hành:

Ủy ban khoa học và kỹ thuật Nhà nước

Quyết định ban hành số: 73/QĐ ngày 30 tháng 3 năm 1983

DẦU MỎ VÀ SẢN PHẨM DẦU MỎ

**Phương pháp xác định hàm lượng
muối clorua bằng chuẩn độ điện thế**

**TCVN
3949-84**

Нефть и
нефтепродукты.
Определение содер-
жания хлористых солей
методом электропотен-
циального титрования

Petroleum and petro-
leum products.
Determination of
chloride content by
potentiometric method

**Có hiệu lực
từ 1-1-1984**

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định hàm lượng muối clorua có trong dầu mỏ và sản phẩm dầu mỏ khi hàm lượng đó nhỏ hơn 160 mg/kg, không thể tiến hành xác định được theo TCVN 2686 - 78.

Hàm lượng muối clorua là lượng clo quy theo số miligam muối natri clorua có trong một kilogam dầu mỏ hay sản phẩm dầu mỏ.

1. NGUYÊN TẮC CỦA PHƯƠNG PHÁP

Phương pháp được tiến hành dựa trên nguyên tắc hòa tan mẫu thử trong một dung môi hữu cơ với thuốc thử là dung dịch bạc nitrat 0,01 N trong rượu izopropilic dùng máy đo thế có điện cực calomen là cực so sánh và cực bạc là cực chỉ thị để đo sự thay đổi điện thế trong quá trình chuẩn độ. Từ điểm tương đương được xác định trên đồ thị tìm ra hàm lượng muối clorua

2. DỤNG CỤ, VẬT LIỆU, VÀ THUỐC THỬ

2.1. Dụng cụ, vật liệu

Cốc thủy tinh, dung tích 250 ml;

Phễu lọc;

Giấy lọc băng xanh;

Pipet loại 1, 2, 5, 10 ml;

Chén sứ chịu nhiệt dung tích 20 ml;

Cân phân tích;

Ống đông các loại 10, 50 và 100 ml;

Lò nung;
Giấy đen;
Giấy ráp hạt mịn;
Bình định mức cỡ nhỏ loại 100; 500 và 1000 ml
Máy đo thế có giới hạn đo tối thiểu từ $-0,4\text{ V}$ đến $+0,4\text{ V}$;
Điện cực bạc có đường kính dây bạc từ 0,5 đến 1,5 mm;
Điện cực calomen bão hòa kali clorua;
Bình điện phân dung tích 150 ml hay 250 ml;
Nắp đáy bình điện phân có đục lỗ để cấp điện cực, cầu thạch
và microburet;
Máy khuấy từ;
Giá chuẩn độ gồm:
Microburet loại 10 ml;
Giá đỡ ống chuẩn.

2.2.2. Thuốc thử

Muối natri clorua, tinh khiết;
Xăng không chứa clo dùng rửa điện cực;
Chì axetat;
Muối kali nitrat, tinh khiết phân tích;
Muối kali clorua, tinh khiết phân tích;
Thạch để làm cầu điện phân;
Muối bạc nitrat, tinh khiết phân tích;
Hỗn hợp dung môi hòa tan mẫu, thành phần gồm có: 30%
thể tích rượu izopropilic (đã loại clo), 69,4% thể tích benzen
(không chứa Clo) và 0,6% thể tích dung dịch axit nitric 10%
không chứa clo.

3. CHUẨN BỊ THỬ

3.1. Tinh chế rượu izopropilic

Cho một lít rượu izopropilic vào bình hoặc chai đáy bằng, cỡ
nhỏ dung tích 2 lít; cho tiếp 0,2 g bạc nitrat. Để yên 24 giờ
và cho thêm 5 ml dung dịch natri clorua 10% vào và lắc mạnh
Để yên chai đến khi kết tủa lắng hoàn toàn. Lọc dung dịch qua
giấy lọc và chuyển dung dịch lọc vào bình cầu cỡ nhỏ dung tích
2 lít. Đem chưng cất và thu lấy phân đoạn có nhiệt độ sôi từ 80
đến $82,5^{\circ}\text{C}$.

3.2. Chuẩn bị dung dịch bạc nitrat 0,01 N trong rượu izopropilic

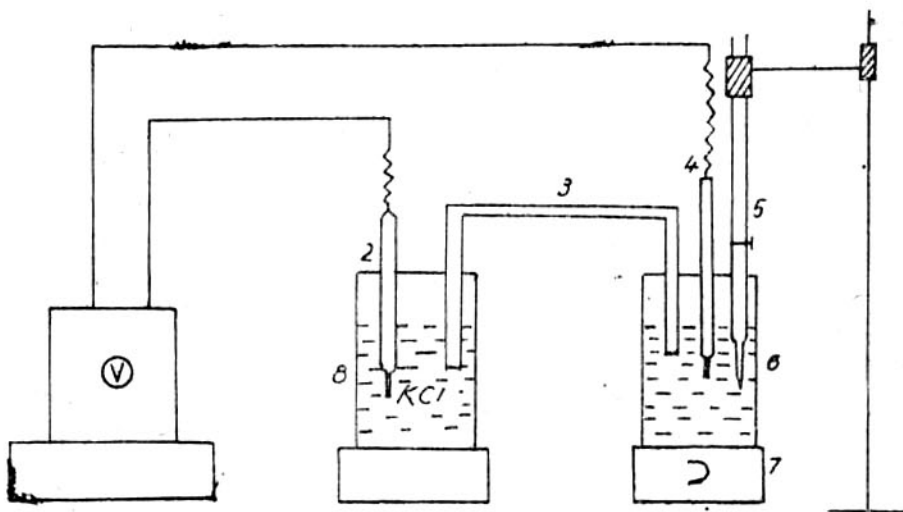
Dùng pipet hút 10 ml dung dịch 1 N hay 100 ml dung dịch 0,1 N bạc nitrat cho vào bình định mức cỡ nhỏ loại dung tích 1000 ml. Sau đó rót dung môi izopropilic đã điều chế theo điều 3.1 vào đầy đến vạch mức của bình và lắc đều. Bảo quản dung dịch trong bình sẫm màu và để trong chỗ tối.

3.3. Chế tạo cầu thạch

Nghiền nhỏ 3 g thạch và ngâm vào 100 ml nước cất trong 24 giờ. Gạn hết nước. Sau đó cho vào cốc 7 g kali nitrat vào 100 ml nước cất rồi khuấy đều cho đến khi kali nitrat tan hết. Đun nhẹ dung dịch để thạch tan dần trong nước, để nguội tới $40 - 50^{\circ}\text{C}$ rồi rót vào cầu điện phân, chú ý rót dung dịch đầy cả hai đầu của cầu và để nguội đến nhiệt độ phòng.

3.4. Lắp ráp thiết bị đo

Thiết bị đo lắp ráp theo sơ đồ hình 1.



Hình 1

- | | |
|------------------------------|----------------------------------|
| 1. Máy đo thế; | 5. Microburet; |
| 2. Cực calomen bão hòa kali; | 6. Bình điện phân; |
| clorua; | 7. Máy khuấy từ; |
| 3. Cầu điện phân; | 8. Bình đựng dung dịch kali clo- |
| 4. Cực bạc; | rua bão hòa; |

3.5. Xác định độ chuẩn của dung dịch bạc nitrat

Cân một lượng khoảng 0,25 — 0,28 g natri clorua đã được nung ở nhiệt độ 600° C trong một giờ chính xác đến 0,0001 g. Hòa tan natri clorua trong 100 ml nước cất hai lần. Lấy ra 1 ml dung dịch natri clorua và cho vào cốc chuẩn độ. Rót vào cốc 10 ml izopropilic đã loại sạch clo và 50 ml dung môi hòa tan mẫu. Sau đó cắm lưới điện, điều chỉnh điện không trên thang chia thể của đồng hồ đo và điện không của micro buret đựng dung dịch bạc nitrat. Sau khi đồng hồ đo thể đã ổn định thì bắt đầu chuẩn độ. Ghi lại biến thiên của điện thế và lượng bạc nitrat đã tiêu tốn trong quá trình chuẩn độ. Vẽ đồ thị để xác định điểm tương đương.

Độ chuẩn (T) của dung dịch bạc nitrat tính ra số miligam natri clorua trên 1 ml bạc nitrat (mg/ml) được xác định theo công thức;

$$T = \frac{C}{V_1},$$

trong đó:

C — Khối lượng natri clorua, tính bằng mg;

V₁ — lượng dung dịch bạc nitrat tại điểm tương đương, tính bằng ml.

Độ chuẩn của dung dịch bạc nitrat được tính chính xác đến con số thứ ba sau dấu phẩy và kết quả là trung bình cộng của 3 — 4 lần xác định riêng biệt với sai số không quá 0,008 mg/ml.

Độ chuẩn T phải được kiểm tra thường xuyên, cứ hai ba tuần kiểm tra lại một lần.

4. TIẾN HÀNH THỬ

4.1. Chuẩn bị mẫu

Trộn mẫu thật đều trước khi cân. Tùy theo hàm lượng muối clo có trong dầu mỡ hay sản phẩm dầu mỡ lấy một lượng mẫu thử thích hợp theo bảng 1 với độ chính xác đến 0,001 g.

Bảng 1

Hàm lượng muối clo, mg/ml	Lượng mẫu đem phân tích, g
Dưới 500	5 đến 10
từ 500 đến 2000	2
lớn hơn 2000	1

4.2 Chuyển mẫu đã cân vào bình điện phân: Dùng 50 ml dung môi pha mẫu. Hòa tan mẫu nhiều lần và tráng cốc thật sạch; lấy thìa thủy tinh khuấy nhẹ hỗn hợp trong bình điện phân. Lắp bình điện phân vào máy theo điều 3.4.

4.3. Tiến hành đo

Mẫu chỉ được đo sau khi đã thử xem mẫu có chứa khí hiđrosunfua hay không bằng cách lấy một lượng mẫu khoảng 5—10 g cho vào bình nón có cỡ 100 ml. Rót vào đó 20 ml hỗn hợp dung môi pha mẫu, 10 ml rượu izopropilic và 5 ml axit nitric, dung dịch 10 %. Đun nhẹ hỗn hợp trong bình và để trên miệng bình một miếng giấy lọc có tẩm chì axetat. Nếu giấy lọc ngả màu đen chứng tỏ trong mẫu có Hidrosunfua và phải tiến hành chuẩn độ theo điều 43.2. Còn trường hợp mẫu không chứa hiđrosunfua, tiến hành chuẩn độ theo điều 4.3.1.

4.3.1. Chuẩn độ mẫu không chứa hiđrosunfua

Lắp máy vào lưới điện, bật công tắc cho điện vào máy, chỉnh điện không trên đồng hồ đo điện thế, bật máy khuấy từ, bật công tắc đo điện thế. Dợi 10 phút để kim đồng hồ đo điện thế ổn định sau đó tiến hành chuẩn độ.

Trước tiên, ghi điện thế của dung dịch trong bình điện phân khi chưa thêm bạc nitrat. Sau đó thêm từng lượng rất nhỏ bạc nitrat, sao cho điện thế tăng không quá 10 mV. Tùy theo mẫu có chứa nhiều hay ít muối clo mà lượng bạc nitrat thêm vào có thể từ 0,5 đến 1 ml một lần. Sau mỗi lần thêm dung dịch bạc nitrat, ghi điện thế tương ứng chỉ trên mặt đồng hồ đo.

Nếu trong quá trình chuẩn độ, điện thế tăng lớn hơn 10 mV thì giảm dần lượng bạc nitrat xuống 0,3; 0,2; 0,1; 0,05 ml mỗi lần.

Càng gần điểm tương đương lượng bạc nitrat thêm vào càng ít đi. Kết thúc quá trình chuẩn khi lượng bạc nitrat thêm vào ngày càng nhiều mà điện thế tăng rất ít hoặc hầu như không tăng.

Chuẩn độ điện xong, tắt máy, rửa điện cực bạc và cầu điện phân bằng xăng trắng và nhúng vào nước cất để làm lần sau. Trong lần chuẩn độ tiếp theo, nếu thấy điện cực bạc không sạch có thể đánh bóng bằng giấy ráp hạt mịn. Riêng cực calomen vẫn được giữ nguyên trong cốc đựng kali clorua.

Vẽ đồ thị biểu diễn sự tương quan của điện thế và số mililit bạc nitrat. Tiến hành xác định điểm tương đương bằng phương pháp hình học hay bằng thước.

4.3.2. Chuẩn độ mẫu có chứa hidro sunfua

Thao tác tương tự như điều 4.3.1. và chú ý các điểm sau: Với những mẫu có hàm lượng muối clorua nhỏ, khi gần tới điểm tương đương thứ nhất, lượng bạc nitrat phải rất ít, tốt nhất là nhỏ xuống từng giọt một, sau khi quan sát thấy sự nhảy thế lần hai, phép chuẩn độ được tiến hành bình thường.

5. XỬ LÝ KẾT QUẢ

5.1. Đối với mẫu dầu mỡ hay sản phẩm dầu mỡ không chứa hidrosunfua

Hàm lượng muối clorua tính bằng mg/kg (G) theo công thức:

$$G = \frac{T \cdot V \cdot 1000}{g}$$

trong đó:

T — độ chuẩn của dung dịch bạc nitrat, tính bằng mg/ml;

g — Lượng mẫu đem phân tích tính bằng g;

V — Thể tích bạc nitrat tại điểm tương đương, tính bằng ml;

5.2. Đối với mẫu thử dầu mỡ hay sản phẩm dầu mỡ có chứa hidro sunfua

Hàm lượng muối clorua, tính bằng mg/kg (G) theo công thức:

$$G = \frac{T (V_2 - V_1) \cdot 1000}{g}$$

trong đó:

- T — độ chuẩn của dung dịch bạc nitrat, tính bằng mg/ml;
 V_1 — lượng dung dịch bạc nitrat tại điểm tương đương ứng với bạc sunfua, tính bằng ml;
 V_2 — lượng dung dịch bạc nitrat tại điểm tương đương ứng với bạc clorua, tính bằng ml;
 g — lượng mẫu đem thử, tính bằng g.

5.3. Sai số cho phép

Kết quả cuối cùng là trung bình cộng của ít nhất hai kết quả xác định song song. Nếu chênh lệch vượt quá qui định trong bảng 2, phải làm lại thí nghiệm.

mg/kg

Bảng 2

Hàm lượng muối clorua	Chênh lệch giữa hai lần xác định song song trên một mẫu thử
Dưới 50	5
Từ 50 đến 100	10
Lớn hơn 100 đến 200	15
» 200 » 500	20
» 500 » 1000	50
» 1000 » 3000	100
» 3000	5 % của kết quả nhỏ nhất