

ICS 75.020

E 12

备案号: 27454—2010

SY

中华人民共和国石油天然气行业标准

SY/T 5503—2009

代替 SY/T 5503—2000

岩石氯盐含量测定方法

Test method of chloride content in rock

2009—12—01 发布

2010—05—01 实施

国家能源局 发布

目 次

前言 II

1 范围 1

2 方法概要 1

3 试剂与溶液 1

4 岩样采集和氯盐萃取 2

5 测定方法 2

6 数值修约 4

7 精密度和准确度 4

8 原始记录内容及格式 4

附录 A（资料性附录） 岩石氯盐含量分析原始记录内容及格式 5

前 言

本标准修订并代替 SY/T 5503—2000 《岩石氯盐含量测定方法》。

本次修订主要包括以下内容：

- 删除了 SY/T 5503—2000 的 3.1，对仪器、容器等不做具体的规定；
- 修改了 SY/T 5503—2000 的 3.3.1.2a)，成为本版的 3.2.1 氯化钠标准溶液的配制，降低了氯化钠标准溶液的浓度，以减小对较低氯盐含量样品的测定误差；
- 对 SY/T 5503—2000 的 5.2 电量法的仪器、测定步骤和计算不做具体的要求，但仪器回收率和测定质量应符合标准的要求；
- 增加了 5.1.4 注意事项和 5.2.4 注意事项，进一步规范了方法的使用；
- 修改了 SY/T 5503—2000 的第 7 章质量要求，成为本版的第 7 章精密度和准确度；
- 增加了表 1 “氯盐含量与称取样品质量对照表”，不同氯盐含量采用不同的称样质量，以使萃取液中氯化物的浓度在合适范围内；
- 标准英文名称 *The method for measurement of chloride content in rock* 修改为 *Test method of chloride content in rock*。

本标准的附录 A 是资料性附录。

本标准由油气田开发专业标准化委员会提出并归口。

本标准起草单位：中国石油化工股份有限公司中原油田分公司勘探开发科学研究院。

本标准起草人：赵晓林、邹兴、乔国安、张素芹。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- SY/T 5503—1992，SY/T 5503—2000。

岩石氯盐含量测定方法

1 范围

本标准规定了岩石中氯盐含量的测定方法。

本标准适用于碎屑岩类岩石氯盐含量测定，其他类岩样亦可参照执行。

2 方法概要

岩样经去离子水浸泡、萃取、过滤，测定萃取液中氯离子含量，再计算出岩样的氯盐含量（以氯化钠计）。

3 试剂与溶液

3.1 试剂

- a) 氯化钠 (NaCl)，基准物质；
- b) 铬酸钾 (K_2CrO_4)，分析纯；
- c) 硝酸银 ($AgNO_3$)，分析纯；
- d) 硫酸铝钾 [$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$]，分析纯；
- e) 硼砂 ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)，分析纯；
- f) 硝酸 (HNO_3)，分析纯；
- g) 双氧水 (H_2O_2)，分析纯；
- h) 冰乙酸 (CH_3COOH)，分析纯。

3.2 溶液

3.2.1 氯化钠标准溶液 ($C_{NaCl}=0.0141mol/L$)

将氯化钠 (NaCl) 置于瓷坩埚内，在 $500^{\circ}C \sim 600^{\circ}C$ 下灼烧 40min~50min，置于干燥器中冷却至室温，用感量 0.1mg 天平准确称取氯化钠 0.8240g 于烧杯中，用少量去离子水溶解后完全移入 1000mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。此溶液的浓度为 $C_{NaCl}=0.0141mol/L$ 。

该标准溶液相当于 500mg/L 氯化物含量（按氯计）。

3.2.2 硝酸银标准溶液 ($C_{AgNO_3}=0.0141mol/L$)

3.2.2.1 硝酸银溶液配制

称取大约 2.395g 硝酸银溶于 1000mL 去离子水中，贮于棕色具塞试剂瓶内，待标定后使用。

3.2.2.2 硝酸银标准溶液的标定

分别吸取配好的氯化钠标准溶液 10mL 于三个 125mL 三角瓶内，另取一只三角瓶加 10mL 去离子水。

分别向上述溶液中加入 5 滴（约 0.2mL）铬酸钾溶液（见 3.2.3）作指示剂，用待标定的硝酸银溶液滴定，至砖红色沉淀刚刚出现为终点。记录硝酸银溶液的消耗量为 V_2 。同时滴定空白溶液，记录硝酸银溶液消耗量为 V_1 。

按式（1）计算硝酸银标准溶液的浓度 C_{AgNO_3} ：

$$C_{AgNO_3} = \frac{C_{NaCl} \times 10}{V_2 - V_1} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

C_{AgNO_3} ——硝酸银标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

C_{NaCl} ——氯化钠标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

V_2 ——滴定氯化钠标准溶液时消耗硝酸银溶液的量，单位为毫升（mL）；

V_1 ——滴定空白溶液时消耗硝酸银溶液的量，单位为毫升（mL）；

10——吸取氯化钠标准溶液用量，单位为毫升（mL）。

取三次标定的硝酸银溶液浓度平均值即为硝酸银标准溶液的浓度。

3.2.3 铬酸钾溶液（50g/L）

称取 5g 铬酸钾溶于少量去离子水中，加入硝酸银标准溶液（见 3.2.2）至有砖红色沉淀生成。摇匀，静置 12h 后过滤，用去离子水将滤液稀释至 100mL。

3.2.4 硼砂溶液（50g/L）

称取 5g 硼砂溶解于 100mL 去离子水中，摇匀。

3.2.5 稀硝酸溶液（5%）

5mL 浓硝酸加入去离子水中，稀释至 100mL，摇匀。

3.2.6 电解液（70%）

量取 700mL 冰乙酸，加 300mL 去离子水，混合均匀。

4 岩样采集和氯盐萃取

4.1 在岩心中心未受污染部位取约 30g 样品，研磨粉碎完全通过标准筛（0.6mm），放入烘箱内，在 $105^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 条件下，烘 4h 后，置于干燥器中待测。

4.2 称取 0.25g~10g 岩样（参见表 1），准确称量至 0.001g，记录为质量 m ，将称取的样品放入 100mL 的广口瓶内，加硫酸铝钾约 0.3g，加去离子水 25mL，记录为体积 V ，盖好瓶塞，在振荡器上振荡 30min，静置浸泡 6h 以上。

表 1 氯盐含量与称取样品质量对照表

氯盐含量 mg/kg	萃取液体积 mL	称样质量 g	萃取液氯浓度 mg/L
<2000	25	10	10~485
2001~4000	25	5	243~485
4001~10000	25	2	194~485
10001~20000	25	1	243~485
20001~40000	25	0.5	243~485
>40000	25	0.25	243~485

4.3 萃取液澄清后，用定性滤纸过滤到干燥的广口瓶内留滤液待测。

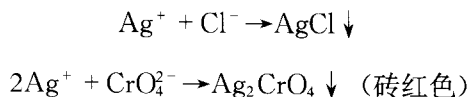
5 测定方法

5.1 硝酸银滴定法

5.1.1 原理

从岩样中萃取的含盐溶液，以铬酸钾为指示剂，用硝酸银标准溶液滴定。银离子与氯离子反应生成白色沉淀，过量的银离子与铬酸钾指示剂生成砖红色铬酸银沉淀，根据硝酸银的消耗量计算氯离子

含量。反应方程式如下：



5.1.2 测定步骤

用移液管准确吸取 10mL 萃取液置于三角瓶内，加 5 滴铬酸钾溶液（见 3.2.3），用硝酸银标准溶液（见 3.2.2）滴定，直至有砖红色沉淀生成为止，记录硝酸银标准溶液的消耗量为 V_3 。

用移液管准确吸取 10mL 浸泡样品用的去离子水置于另一只三角瓶内，加少量硫酸铝钾，重复上一步的操作，进行空白滴定，记录硝酸银标准溶液的消耗量为 V_4 。

5.1.3 测定结果计算

岩样中氯盐含量按式（2）计算：

$$B = \frac{58.442 \times C_{\text{AgNO}_3} \times V \times (V_3 - V_4)}{10 \times m} \times 10^3 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

B ——氯盐含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

C_{AgNO_3} ——硝酸银标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

V ——萃取液总体积，单位为毫升（mL）；

V_3 ——测定样品时硝酸银标准溶液的消耗量，单位为毫升（mL）；

V_4 ——测定空白时硝酸银标准溶液的消耗量，单位为毫升（mL）；

m ——称取岩样的质量，单位为克（g）；

58.442——氯化钠的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）；

10——滴定时吸取萃取液的体积，单位为毫升（mL）。

5.1.4 注意事项

5.1.4.1 本方法适用于萃取液中氯化物（按氯计）浓度范围为 10mg/L～500mg/L。高于此范围，应参照表 1 的称样量，减少样品的质量以降低萃取液中氯化物的浓度。

5.1.4.2 硝酸银溶液应避光存放，使用中一个月标定一次。

5.1.4.3 本法滴定时，萃取液 pH 值范围应为 6.3～8.5，若低于 6.3 可加入适量的硼砂溶液中和；若高于 8.5 可加稀硝酸中和。

5.1.4.4 若有硫化氢干扰，加 30% 双氧水数滴，排除干扰。

5.1.4.5 同一萃取液在进行两次滴定时，其硝酸银标准溶液的消耗量误差不应大于 0.025mL。

5.2 电量法

5.2.1 原理

当含盐的水溶液注入滴定池后，氯离子和银电极电解产生的银离子发生反应，用电化学分析法指示反应终点，通过测量电解时所消耗的电荷量，根据法拉第定律即可计算出银离子的量，从而求得溶液中氯盐含量。

5.2.2 仪器标定

按照仪器说明书的要求正确安装、调试仪器，以使仪器处于正常使用状态。向滴定池中注入标准氯化钠溶液标定仪器，测定仪器回收率。

仪器回收率按式（3）计算：

$$R = \frac{D}{C_{\text{NaCl}}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：

R ——回收率的数值；

C_{NaCl} ——标准氯化钠溶液浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

D ——标准氯化钠溶液测定含量，单位为毫克每升（mg/L）。

5.2.3 样品测定和测定结果计算

5.2.3.1 依照仪器说明书中的步骤和要求对样品进行测定并记录。

5.2.3.2 依照仪器说明书中的公式计算岩石中氯盐含量。

5.2.4 注意事项

5.2.4.1 测定仪器回收率或样品过程中，应用被测标准溶液或萃取液清洗注射器 2 次~3 次。

5.2.4.2 应根据仪器的要求，参照表 1 称取样品，选择合理的萃取液浓度和注入体积。

5.2.4.3 当仪器回收率在 $100\% \pm 10\%$ 范围内，仪器处于正常工作状态，即可进行样品测定。

6 数值修约

岩石氯盐含量测定结果修约为整数位，单位为毫克每千克（mg/kg）。

7 精密度和准确度

7.1 重复性

每批岩样按 10% 比例取双样抽查。超过相对偏差的样品数占抽样数的 30% 时，整批样品重新测定。

7.2 准确度

双样测定相对误差规定见表 2。

表 2 双样测定相对误差表

氯盐含量范围 mg/kg	相对误差 %
≤ 50	< 15
$> 50 \sim 100$	< 10
$> 100 \sim 500$	< 5
$> 500 \sim 1000$	< 1
> 1000	< 0.5

8 原始记录内容及格式

岩石氯盐含量测定（滴定法）原始记录内容及格式参见表 A. 1。

岩石氯盐含量测定（电量法）原始记录内容及格式参见表 A. 2。

附 录 A
(资料性附录)

岩石氯盐含量分析原始记录内容及格式

A.1 岩石氯盐含量测定（滴定法）原始记录内容及格式见表 A.1。

表 A.1 岩石氯盐含量测定（滴定法）原始记录表

井号：_____ $C_{AgNO_3} =$ _____ mol/L 共 页，第 页
分析日期： 年 月 日

分析号	样号	瓶号	岩样 质量 g	萃取用 水量 mL	取水 样量 mL	AgNO ₃ 溶液滴定读数 mL			空白 mL	氯盐含量 mg/kg	备 注
						起始	结束	用量			

分析人：_____ 校核人：_____

A.2 岩石氯盐含量测定（电量法）原始记录内容及格式见表 A.2。

表 A.2 岩石氯盐含量测定（电量法）原始记录表

井号：_____ 共 页，第 页
分析日期： 年 月 日

分析号	样号	瓶号	岩样质量 g	萃取用水量 mL	注入萃取液量 mL	仪器读数	氯盐含量 mg/kg	备 注

分析人：_____ 校核人：_____