

新标在气田回注水石油类测定中的应用探讨

赵 宏¹ 洪志琼¹ 陈 漫² 王家婧¹

(1. 中国石油西南油气田公司重庆气矿; 2. 中国石油西南油气田公司质量安全环保处)

摘 要 针对现行 HJ 637—2012《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》在气田回注水石油类测定过程中存在的空白值高、试剂有毒、萃取率低等问题,探讨四氯化碳选取、萃取分层静置时间、萃取剂替代、是否经硅酸镁吸附等试样制备和数据测定影响因素,在保证测定结果准确度的前提下,对石油类测定的操作技术进行了一些改进。

关键词 气田回注水; 石油类; 测定; 标准; 应用探讨

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2015.02.012

文章编号: 1005-3158(2015)02-0039-04

0 引 言

在天然气的开发中,特别是在气田开发的中后期,气田水沿断层及构造裂隙侵入气藏,天然气生产时进行排水采气。据统计,西南油气田 2011 年产生气田水 $400 \times 10^4 \text{ m}^3$ 。气田水具有含硫、含油、高矿化度等特性,西南油气田的气田水石油类含量在 $0.1 \sim 1\,390 \text{ mg/L}$,直接排放将对环境和人体健康造成危害。

气田水回注是为了解决气田水引起的环境问题而采取的一项有效措施,工艺流程为“混凝-气浮-斜管沉降-过滤-回注”。根据 SY/T 6596—2004《气田水回注方法》,回注水中的石油类应小于 30 mg/L ,这是反映气田回注水有机物污染程度的综合性指标^[1]。

HJ 637—2012《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》替代 GB/T 16488—1996《水质 石油类和动植物油的测定 红外光度法》,是目前现行的针对水中石油类和动植物油的测量标准。新标在

气田回注水石油类测定中存在空白值高、试剂有毒、萃取率低等问题。如何正确理解、准确运用新标准,对提高石油类测定结果的准确性至关重要。

1 准备工作

1.1 仪器与试剂

◆ 仪器 OIL480 型油分测定仪(4 cm 比色皿), MMV-1000W 型萃取器,旋转振荡器。

◆ 试剂 四氯化碳(环保试剂),无水硫酸钠(分析纯, 550°C 加热 4 h 冷却待用),硅酸镁(分析纯, $60 \sim 100$ 目, 550°C 加热 4 h 冷却待用),四氯乙烯(分析纯),盐酸($\rho = 1.19 \text{ g/mL}$)。

1.2 操作步骤

用四氯化碳萃取样品中的油类,然后将萃取液用硅酸镁吸附,去除动植物油类等极性物质后测定石油类^[2]。参照 HJ 637—2012《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》,按图 1 步骤进行。

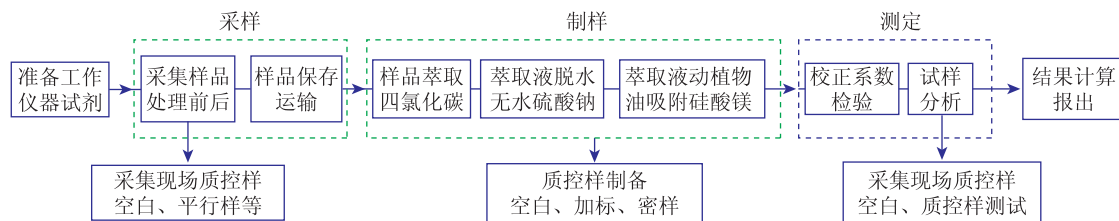


图 1 气田回注水石油类测定流程

2 样品采集

2.1 气田回注水采样

在天然气开采过程中,对需要回注的气田水通过

车载、管输方式贮存在回注站的气田水池,经过处理后注入目的层。测定气田回注水石油类一般采集处理前、处理后两个阶段的样品。所用容器必须是

1 000 mL、玻璃材质,采样时不能用水样荡洗样品瓶。

处理前:通常在回注站的气田水池采集。HJ 637—2012 测定的石油类是溶解性油,即“水中油”,因此采样时应避开池水表面的油膜,用直立式采水器把样品瓶放在水表面下 20~50 cm 处,开瓶采样。

处理后:通常在回注井口的取水孔采集。采样时开启取水龙头,弃去前 1 min 流出水,开瓶采样。

现场平行样:每批样品在现场采集 10% 的平行样,包括处理前后。

2.2 样品保存

对于石油类样品保存,原国标与新标要求不同。原国标 GB/T 16488—1996 只针对 24 h 内不能测定样品加入保存剂:水样若不能在 24 h 内测定,采样后加入盐酸($\rho=1.19\text{ g/mL}$)酸化至 $\text{pH}\leq 2$,于 $2\sim 5^{\circ}\text{C}$

保存,3 d 内测定^[3]。新标 HJ 637—2012 规定样品无论 24 h 内测定与否均加入保存剂:采集好样品后,加入盐酸($\rho=1.19\text{ g/mL}$)酸化至 $\text{pH}\leq 2$,若不能在 24 h 内测定,于 $2\sim 5^{\circ}\text{C}$ 保存,3 d 内测定^[2]。

3 试样制备

3.1 样品萃取

3.1.1 四氯化碳的采购

目前市场上的四氯化碳厂家很多,因四氯化碳空白值离散性很大,生产厂家不同、批次不同,四氯化碳空白值不同,甚至箱与箱、瓶与瓶之间的空白值差别也大。实验室采购的四氯化碳要先放入 4 cm 比色皿中用红外测油仪检验纯度:在 $2\ 800\sim 3\ 100\text{ cm}^{-1}$ 之间扫描,结果不应出现锐峰,吸光度 ≤ 0.12 。不同厂家四氯化碳测定结果见表 1。

表 1 不同厂家四氯化碳测定结果

货号/厂家	类别	四氯化碳扫描结果	四氯化碳吸光度	石油类标准样品(5.00)/ (mg/L)	天东 71 井回注水(11.7)/ (mg/L)
GF12 某产品	通用试剂	有锐峰	0.37	7.91	23.8
天津傲然	环保试剂	无锐峰	0.05~0.10	4.96	11.7
北京化工	环保试剂	无锐峰	0.04~0.12	5.12	10.2
南京某公司	环保试剂	锐峰不明显	0.06~0.18	4.67	9.35
重庆某公司	环保试剂	偶有锐峰	0.08~0.23	3.98	7.28

由表 1 可见,四氯化碳吸光度越大,石油类测定结果偏差越大。经过多次比对,目前基本上采用天津、北京厂家生产的环保型四氯化碳。

3.1.2 萃取分层静置时间改进

新标未规定萃取液静置分层时间,全凭操作者直感,对回注水,通常 2~3 min 可达萃取平衡,两相分离,但不要马上打开旋塞。对 5 个不同浓度的自制样品、不同静置分层时间进行多次对比,测定结果见表 2。

表 2 萃取液不同分层静置时间石油类测定结果 mg/L

浓度	2 min	5 min	10 min	15 min
5	9.13	7.68	5.15	5.07
50	79.7	66.8	48.8	49.1
100	132	124	99.7	99.6
500	652	597	497	489
1 000	1 135	1 097	1 104	998
相对偏差/%	14~83	10~54	0~10	1~2

由表 2 可知,萃取液静置时间 2~5 min 的相对偏差较 10 min 和 15 min 大。因此,一般静置时间应在 10~15 min 以上,特别是低浓度样品更应如此。

3.1.3 萃取剂的替代

目前,对石油类等有机物的萃取剂最常用的是四氯化碳,但四氯化碳毒性较大,对大气臭氧层破坏严重,国际上提出 2010 年开始禁用四氯化碳^[4]。四氯化碳替代品主要是六氟四氯丁烷、四氯乙烯,前者成本高、市场采购难,后者沸点高、毒性低、混溶多种有机物^[5],故对四氯乙烯的替代进行了试验,测试结果见表 3。由表 3 可见,四氯化碳与四氯乙烯作为萃取剂在精度上无显著性差异。在低浓度样品中,四氯乙烯做萃取剂相对误差较高。

另外,四氯乙烯、四氯化碳分别做萃取剂,在精密度、加标率的试验结果也无显著性差异。

3.1.4 样品体积测定时机

一般样品测定,样品体积定量均在测试前、用移液管取样。测量石油类的样品体积应在四氯化碳萃取后进行,用量筒即可。

表 3 两种萃取剂测定结果 mg/L

标准浓度	四氯化碳萃取		四氯乙烯萃取	
	测定值	相对误差/%	测定值	相对误差/%
2	2.05	2.5	2.18	9.0
5	4.85	3.1	5.53	10.6
20	19.3	3.5	19.2	4.0
50	50.3	0.6	49.4	1.2
100	99.2	0.8	102	2.0

3.2 萃取液脱水

新标规定用 3 g 无水硫酸钠对萃取液进行脱水,硫酸钠结晶需补加无水硫酸钠,但未对补加量进行明确。为探讨无水硫酸钠的用量是否影响测定结果,在同一标准样品的等量水样萃取液中加入不同量的无水硫酸钠,石油类测定结果见表 4。由表 4 可见,无水硫酸钠对测定结果有一定影响,用量少脱水不彻底致使测定结果增大,用量过多造成浪费、影响操作。多次对回注水进行测定,结果表明无水硫酸钠用量在 3~7 g 时吸光度比较稳定。

表 4 同一样品不同无水硫酸钠用量测定结果

无水硫酸钠用量/g	标准样品 (20 mg/L)		卧 23 井回注水 (26.7 mg/L)	
	测定值/ (mg/L)	相对 偏差/%	测定值/ (mg/L)	相对 偏差/%
1	26.6	33	33.4	25
3	20.7	3.5	26.7	0
5	19.8	1	25.7	1.1
7	20.3	1.5	26.1	2.2
9	21.1	5.5	25.2	4.5
11	19.1	4.5	24.8	7.2

3.3 萃取液吸附

新标规定在加入无水硫酸钠的萃取液中加入 5 g 硅酸镁,以 180~200 r/min 的速度旋转振荡 20 min,静置,上清液经砂芯漏斗过滤后测定石油类。

3.3.1 吸附与不吸附对比

针对回注水的萃取液是否应该进行硅酸镁吸附,在回注水、地表水中进行了对比测试,结果见表 5。由表 5 可见,对回注水,萃取液是否经硅酸镁吸附结果相对误差较小,可以接受;对地表水,未经硅酸镁吸附的石油类测定结果较吸附后的结果偏高,相对误差甚至可达 100%。原因是回注水来源于地层,含动植物油少。

表 5 硅酸镁吸附与否的石油类测定结果 mg/L

吸附方法	回注水石油类测定值					
硅酸镁吸附	5.07	10.8	56.7	107	649	1 401
未经硅酸镁吸附	5.71	12.4	55.9	109	671	1 485
吸附方法	地表水石油类测定值					
硅酸镁吸附	0.02	0.03	0.08	0.13	0.25	
未经硅酸镁吸附	0.04	0.09	0.56	0.35	0.79	

3.3.2 过滤萃取液

萃取液过滤时,萃取液中的乳浊液不能放入砂芯漏斗,因乳浊液会堵塞砂芯,滤速减慢甚至无法滤出,同时乳浊液中的水分等会吸附在比色皿壁上使石油类测定结果偏大。

吸附后的滤出液收集应弃去 5 mL 初液,收集足够的滤液,用于测定石油类。

把板结的无水硫酸钠层从砂芯漏斗中倒出通常是倒置漏斗、叩击漏斗,但有时也很难倒出。简单的技巧是将板结的砂芯漏斗放到热水中浸泡,硫酸钠会很快溶解。

4 试样测定

4.1 校准

测油仪设定了校正系数,但测定石油类时应对其进行检验。方法:用四氯化碳作参比,用 4 cm 比色皿,测量 2,5,20,50,100 mg/L 石油类标准溶液的吸光度 A_{2930} , A_{2960} , A_{3030} , 计算测定浓度。如果测定值与标准值的相对误差在 $\pm 10\%$ 以内,校正系数可用,否则重新测定校正系数并检验直至合格。

4.2 测定

4.2.1 测定方法

将经硅酸镁吸附后的萃取液移至 4 cm 比色皿,用四氯化碳参比,测量 A_{2930} , A_{2960} , A_{3030} , 计算石油类浓度。

4.2.2 注意事项

①每个萃取液的比色时间较长,为了控制四氯化碳的挥发量,应统筹安排样品比色顺序,不要等所有样品都吸附完并达到一定体积后统一比色,确保测定结果准确性。②比色时将比色皿紧靠比色池的狭缝端,静置 2 min 进行比色,保证比色皿的方向同测量空白时一致。③当萃取液中石油类浓度大于仪器测定上限时,用硅酸镁吸附前的萃取液来稀释,稀释液用四氯化碳且与上述萃取用同瓶。④为了确保 OIL480 油分测定仪测定结果的准确度,应半年对波

长进行检查。

5 空白值测定

5.1 范围规定

新标规定用蒸馏水代替样品进行石油类测定。空白值不合格会影响整批样品的测定结果,故要求空白值越小越好,但没有规定合格范围。根据大量测试数据、仪器精度,OIL480 油分测定仪测定石油类的空白值 ≤ 0.1 mg/L,否则重新检查、测量。

5.2 器皿洁净度

器皿的洁净度直接影响石油类空白值大小、测定结果。HJ 637—2012 未对石油类测定器皿的洗涤未做具体规定,通过多年实践,逐步摸索出石油类器皿的洗涤方法。

◆ 样品瓶、分液漏斗洗涤 直接接触回注水水样的器皿洗涤时,加入 100 mL 1:5 的盐酸、20 mL 合格四氯化碳,振荡 2 min,静置分层后收集四氯化碳层。再加入 20 mL 四氯化碳,重复上述操作 2~3 次。收集最后一次放出的四氯化碳层,放出酸液(收集再用)。用清水荡洗、蒸馏水冲洗干净即可。

◆ 容量瓶、移液管、比色皿洗涤 不直接接触回注水水样,而是接触萃取液的器皿,用 10 mL 合格四氯化碳洗涤 2~3 次,收集最后一次放出的四氯化碳层。

◆ 洁净度的检验 将最后一次洗涤用的四氯化碳置入 4 cm 比色皿,仪器调零,在 $2\ 800\sim 3\ 100\text{ cm}^{-1}$ 之间扫描,观察测定曲线。曲线圆滑规整、无锐峰出现,返回扫描时空白值成一条直线,否则重新洗涤器皿。多次试验表明,该方法用时短、操作性强、效果好。

5.3 其他

①合格的四氯化碳等试剂是低空白值的保障,按 3.1.1 要求对试剂进行纯度检验。②人员操作系统误差,通过质控样检验样品分析结果的准确度、精密度。

6 低浓度样品测定

在测量低浓度的水样时,偶有出现测定结果为负值。究其原因是在萃取过程中,四氯化碳对水中油分萃取的同时,水对四氯化碳中的极性物质进行反萃取。若样品含油很低,水相反萃取出的极性物质可能大于四氯化碳相所萃取样品的油分含量,从而出现负值^[6]。

6.1 样品采集

石油类测定样品需加盐酸酸化,萃取时加一定量氯化钠作盐析剂。试验结果表明:在测定低浓度的水

样时不加盐酸和氯化钠效果更好。

HJ 637—2012 规定回注水应采集 500 mL,实际上针对接近、甚至低于检出限的样品,采样 500 mL 直接萃取,不能满足检出限 0.04 mg/L 的测定要求。若改为取样 1 000 mL、富集后萃取,检出限 0.16 mg/L^[6],满足低浓度样品测定要求,特别是对地表水的石油类测定效果更为明显。

6.2 注意事项

①硫酸钠、硅酸镁应用合格四氯化碳冲洗,将最后一次冲洗的四氯化碳置入 4 cm 比色皿,仪器调零,在 $2\ 800\sim 3\ 100\text{ cm}^{-1}$ 之间扫描,观察测定曲线:圆滑规整、无锐峰出现,返回扫描时空白值成一条直线,否则重新冲洗硫酸钠、硅酸镁。②萃取时,振荡、静置时间必须足够。分液漏斗应先振荡 200 次以上,机械萃取 2~3 min,这时两相分层,但萃取并没有完成,还应该再放置 15 min 左右,漏出下层萃取液。

7 结 论

◆ 测定用器皿洁净度、四氯化碳质量、硫酸钠和硅酸镁的杂质含量都会直接影响石油类测定空白值,从而影响测定结果,特别是低浓度样品尤为明显。

◆ 以气田水为主、乳化少的回注水,在石油类测定过程中是否经硅酸镁吸附测定结果没有显著差异。

◆ 在试样制备过程中,萃取静置时间、无水硫酸钠加入量、萃取液过滤、低含油样品水相反萃取等都直接影响回注水石油类的测定结果。

◆ 规范气田回注水的测量行为,严格控制石油类的分析测定过程,确保数据的代表性、准确性。

参 考 文 献

- [1] SY/T 6596—2004 气田水回注方法[S].
- [2] HJ 637—2012 水质 石油类和动植物油油的测定 红外分光光度法[S].
- [3] GB/T 16488—1996 水质 石油类和动植物油油的测定 红外光度法[S].
- [4] 蒙特利尔破坏臭氧层物质管制议定书[Z].
- [5] 熊杰,孙方中,罗晓慧,等. 四氯乙烯代替四氯化碳测定水中油类物质初探[J]. 四川环境, 2011, 30(6): 47-50.
- [6] 卜伟,李江. 红外光度法测定低浓度水样中的石油类和动植物油研究[J]. 环境科学与管理, 2007, 32(6): 123-124.

(收稿日期 2014-08-06)

(编辑 石津铭)