

SY

中华人民共和国石油天然气行业标准

SY/T 0530—93

油田污水中含油量测定方法 分光光度法

1994-01-06发布

1994-06-01实施

中国石油天然气总公司 发布

油田污水中含油量测定方法

分光光度法

1 主题内容与适用范围

1.1 本标准规定了分光光度法测定油田污水中含油量的术语、方法原理、试剂材料、仪器设备、准备工作、分析步骤、精密度等。

本标准适用于含油量大于1.5mg/L的油田采出水、注入水及水处理过程中涉及到的油田污水中含油量的测定。

2 术语、符号

含油量：指被测水样中能够溶解于特定溶剂中而收集到的所有物质，其中包括溶剂从酸化水样中萃取并在试验过程中不挥发的所有物质。

基准油：本标准所提到的基准油是指与被测水样含有相同油质的原油或被测水样中的油被溶剂萃取后，在规定温度下，经蒸发、烘干、恒重后所得到的组分。

吸光系数 K ：浓度—吸光度标准曲线的斜率。

3 方法原理

污水中的油质用溶剂汽油萃取，萃取液颜色的深浅与含油量在一定浓度范围内呈线性关系，将萃取液在分光光度计上进行比色，测得吸光度（或浓度），通过计算得到污水中的含油量。

4 试剂和材料

- 无铅溶剂汽油（以下简称汽油）：将市售无色透明的无铅120#汽油装入下口瓶中，加入干燥剂（ CaCl_2 ）以备用。若有颜色，可进行重蒸馏后，再装入下口瓶中加入干燥剂；
- 无水硫酸钠：分析纯，在250~300℃烘1h，在干燥器中冷却后装瓶备用；
- 1：1盐酸：将一定体积的分析纯盐酸加入到等体积的蒸馏水中。

5 仪器和设备

- 分光光度计：波长在380~720nm可见光范围，配有光程为5cm的玻璃比色皿；
- 电热恒温水浴锅：温度范围37~100℃，恒温灵敏度 $\pm 1^\circ\text{C}$ ；
- 电热套：容量1000mL，最高温度450℃；
- 蒸馏冷却装置一套：具1000mL蒸馏瓶；
- 500mL锥形分液漏斗；
- 250mL细口瓶；
- 短颈漏斗：直径80~120mm；
- 蒸发皿：容量80~100mL；

- i. 称量瓶：低型10~125mL；
- j. 干燥器：常压，上口直径210mm或240mm均可；
- k. 容量瓶：50, 100, 150mL；
- l. 具塞锥形瓶：500mL；
- m. 吸量管：直管式，1, 2, 5, 10mL；
- n. 量筒：250, 500mL；
- o. 具塞刻度比色管：50mL。

6 分析前准备工作

6.1 基准油的制备

基准油采用被测水样中的汽油萃取液制备。

取适量含油水样（原水）于分液漏斗中，加入一定量（视水样中油品含量多少而定，一般以将水样中油块全部溶解为宜）的汽油，加入适量1:1盐酸（调pH=2左右）。充分振荡并不断放气，静止后分层，收集上层汽油萃取液于锥形瓶中，加入适量无水硫酸钠（加到不再结块为止），加塞后放置2h以上脱水。然后用快速定性滤纸过滤上述萃取液，滤液收集于蒸馏瓶中，蒸馏回收大部分汽油，将剩余少量萃取液转入蒸发皿中，在 $80 \pm 1^\circ\text{C}$ 的恒温水浴上将其蒸发近干后，趁热转入称量瓶中，放入 $80 \pm 1^\circ\text{C}$ 烘箱中烘到恒重。即得到基准油。将其装入棕色小广口瓶中封好盖子放入干燥器中，可保存一年左右。

6.2 基准油贮备液

准确称取基准油0.5000g，加入少量汽油溶解后转入500mL容量瓶内，稀释到刻度，摇匀，此溶液含油浓度为1000mg/L。

6.3 仪器波长的选择

波长选在410~430nm之间为宜。

6.4 仪器校准

分光光度计在使用之前应用上述基准油贮备液进行校准。当仪器给出的数字显示为浓度时，可根据本标准6.4.1规定的方法进行校准；当仪器给出的数字显示为吸光度时，可根据本标准6.4.2规定的方法进行校准。

6.4.1 数字显示为浓度时的校准方法

6.4.1.1 根据被测水样的要求，预先制备空白溶液、较高浓度的标准溶液与较低浓度的标准溶液。

6.4.1.2 将分别盛有6.4.1.1中所述三种溶液的比色皿放入比色槽中，将空白溶液推入光路中，调读数字的数值应为零；将较高浓度的标准溶液推入光路中，用浓度比例钮调读数字显示为该标准溶液的浓度值；再将较低浓度的标准溶液推入光路中，阅读器所显示的数值应是该标准溶液的浓度值。否则，重复上述调试，直到调到数字显示器的读数分别与空白溶液、较高浓度及较低浓度的标准溶液浓度一致时，方可进行水样测定。

6.4.2 读数为吸光度时的校准方法

6.4.2.1 标准曲线的绘制

取10只50mL具塞刻度比色管，用吸量管分别加入基准油贮备液0.00, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50, 3.00, 3.50, 4.00, 4.50, 5.00mL，用汽油稀释到刻度，此标准系列的浓度分别是0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100mg/L。在分光光度计上分别测其吸光度，然后以浓度(mg/L)为横坐标，吸光度为纵坐标绘制浓度(mg/L)-吸光度标准曲线。

6.4.2.2 吸光系数K值的求得

本标准推荐两种方法，可根据实际情况选择其一：

a. 曲线量值法：首先按6.4.2.1方法绘制出C-E标准曲线，当曲线通过原点且有7个以上点在曲

线上时,认为该曲线可用,在曲线中间位置取 E_i 及 C_i 值,用公式(1)计算出 K 值。

$$K = \frac{E_i}{C_i} \dots\dots\dots (1)$$

b. 最小二乘法:按6.4.2.1方法绘制 $C-E$ 标准曲线,当有7个以上点在曲线上,且 y 值在0.99以上时,用公式(2)计算出 K 值。

$$K = \frac{\sum_{i=1}^M C_i E_i + (\sum_{i=1}^M C_i)(\sum_{i=1}^M E_i)}{\sum_{i=1}^M C_i^2 + (\sum_{i=1}^M C_i)^2} \dots\dots\dots (2)$$

式中: K ——吸光系数, L/mg;
 C_i ——基准油样的浓度, mg/L;
 E_i ——吸光度;
 M ——测定时所取点数。

7 分析步骤

7.1 用250mL细口瓶取样,取样瓶应提前洗净并烘干。取样前将取样阀打开。待水流以5~6L/min流速畅流3min后再取样,取样时切勿用水样冲洗取样瓶,并且要将取来的水样全部分析。

7.2 水样分析:

7.2.1 将已用量筒测量体积的水样仔细移入500mL分液漏斗中,加入1:1盐酸调pH=2左右(若取样时已酸化,则不需要加酸)。用一定量汽油清洗取样瓶及量筒后,将溶液移入分液漏斗中,充分振荡,并不断放气,待水样中油品全部溶解后,将分液漏斗放回漏斗架,使之静止分层。将水层移入取样瓶中,萃取液转入具塞刻度比色管中。

7.2.2 再次将水样转入分液漏斗中,重复7.2.1操作,直至萃取后的水样无色为止(应萃取2~3次)。记录萃取液的总体积(V_0)。若萃取液颜色较深,可用吸量管准确移取适量的萃取液。然后用汽油稀释若干倍。

7.2.3 将被测水样的萃取液装入玻璃比色皿中,以波长为410~430nm的光,用汽油作空白溶液在分光光度计上测其吸光度 E (或浓度 C_0)。

7.2.4 含油量计算公式:

$$C_0 = \frac{EV_0}{KV_w} \times n \dots\dots\dots (3)$$

式中: C_0 ——被测水样的含油量, mg/L;
 E ——被测水样的吸光度;
 V_0 ——萃取液总体积, mL;
 V_w ——被测水样的体积, mL;
 K ——吸光系数, L/mg;
 n ——稀释倍数。

当仪器给出的读数是浓度 C' 时,可利用公式(4)计算含油量。

$$C'_0 = \frac{C'V_0}{V_w} \times n \dots\dots\dots (4)$$

式中 C'_0 ——从仪器上读出的浓度, mg/L。

7.2.5 取水样体积、汽油用量、萃取液稀释倍数应根据水样含油量的大小而定。当用读数为吸光度的分光光度计时,应使其吸光度在0.10~0.80之间;当用读数为浓度的分光光度计时,应使其浓度在最大量程的10%~90%之间。

8 精密度

按下述规定判断试验结果的可靠性（95%置信水平）。

8.1 重复性

同一操作者，在同一实验室使用同一台仪器，按方法规定的步骤在连续时间里对同一试样进行重复测定，所得结果之差应不超过下表数值。

8.2 再现性

不同操作者，在不同实验室，使用同类型的仪器按方法规定的步骤对同一试样进行测定，所得结果之差应不超过下表数值。

精 密 度 表 mg/L

污水中含油量范围	≤10	10以上
重 复 性	0.4	1.3
再 现 性	—	3.6

9 报告

将同一水样的萃取液，进行两次测定，取两个结果的算术平均值作为该水样的测定结果。

附加说明：

本标准由中国石油天然气总公司技术监督局提出。

本标准由中国石油天然气总公司规划设计总院归口。

本标准由大庆石油管理局油田建设设计研究院负责起草。

本标准主要起草人冯晓敏、张含珍。