

ICS 07.060

CCS A 45

团 体 标 准

T/CSO XXXX-202X

水基钻井液钻屑含油量海上现场检测方法 荧光分光光度法

Marine on-site test method of oil content in aqueous drilling fluid cuttings-
fluorescence spectrophotometry

20XX-XX-XX发布

20XX-XX-XX实施

中国海洋学会 发布

目 次

前 言.....	1
1 范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语与定义.....	1
4 方法原理.....	2
5 试剂和材料.....	2
6 仪器设备.....	2
7 样品采集、贮存与运输.....	2
8 试验步骤.....	3
8.1 试验准备及设备校正.....	3
8.2 标准曲线测定.....	3
8.3 样品测定.....	3
9 记录与计算.....	3
10 精密度和准确度.....	4
10.1 精密度.....	错误!未定义书签。
10.2 准确度.....	错误!未定义书签。
附录 A（规范性）水基钻井液钻屑含油量海上现场检测结果记录表.....	5
参考文献.....	7

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由生态环境部海河流域北海海域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心提出。

本文件由中国海洋学会归口。

本文件起草单位：生态环境部海河流域北海海域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心、中国科学院西安光学精密机械研究所、中海石油(中国)有限公司天津分公司、自然资源部北海海洋技术中心、中海油田服务股份有限公司、自然资源部北海发展研究院、中海油研究总院有限责任公司、青岛珊瑚光电科技有限公司。

本文件主要起草人：孟宪智、吴国俊、司念亭、于文胜、刘保占、杨敏、屈植、李斌、李惠卿、史容娜、陈鲁疆、赵玉慧、刘涛、张志鹏、孙红栋、尹翠玲、王世林、严海源、管增富、楚东原、石瑞强、董晶。

水基钻井液钻屑含油量海上现场检测方法 荧光分光光度法

1 范围

本文件规定了采用荧光分光光度法进行水基钻井液钻屑含油量海上现场的检测方法，对检测原理、试验条件、试验步骤、试验数据处理等提出了技术规定和要求。

本文件适用于海洋油气勘探开发水基钻井液钻屑含油量的现场检测。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过对文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB 17378.3 海洋监测规范 第3部分：样品采集、贮存与运输

GB 17378.4 海洋监测规范 第4部分：海水分析

GB 17378.5 海洋监测规范 第5部分：沉积物分析

GB 18420.1 海洋石油勘探开发污染物生物毒性 第1部分：分级

GB 4914 海洋石油勘探开发污染物排放浓度限值

GB/T 17923 海洋石油开发工业含油污水分析方法 红外分光光度法

SY/T 0530-2011 油田采出水中含油量测定方法 分光光度法

3 术语与定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

水基钻井液 water-based drilling fluids

海洋石油勘探开发作业中使用的具有润滑和冷却钻头、携带钻屑、平衡地层压力、稳定井壁、密封油井等作用的循环流体，其固相颗粒的悬浮液为水溶性，即固相颗粒悬浮在水中或盐水中，油可以乳化到水中，水为连续相的钻井液。

[来源：GB 18420.1-2009，3.4.1，有修改]

3.2

水基钻屑 water-based drill cuttings

海洋石油勘探开发中钻探地层作业时产生并随水基钻井液从井底带出的岩屑。

[来源：GB 18420.1-2009，3.6，有修改]

3.3

含油量 oil content

在规定条件下每单位体积的水基钻井液钻屑中所含烃类物质的质量。

4 方法原理

石油类物质均匀分布在水中，其中的芳烃组分在紫外光照射时，会发出特定波长的荧光，并且荧光的强度遵循朗伯比尔定律，通过测量荧光强度并进行计算可得到水基钻井液钻屑中的含油量。

5 试剂和材料

5.1 实验用水：不含油类物质的室温超纯水或去室温离子水。

5.2 零点校正液：按照 5.1 所述超纯水或去离子水作为零点校正液。

5.3 硫酸： $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.84 \text{ g/ml}$ 。

5.4 正己烷(C_6H_{14})：使用前于波长 225 nm 处，以水做参比测定透光率，透光率大于 90%方可使用，否则需脱芳处理。脱芳处理方法：将 500 ml 正己烷加入 1000 ml 分液漏斗中，加入 25 ml 硫酸萃洗 10 min，弃去硫酸相，重复上述操作，直至硫酸相近无色，再用蒸馏水萃洗 3 次，至透光率大于 90%即可。

5.5 石油类标准贮备液： $\rho=1000 \text{ mg/L}$ 。

5.6 十二烷基硫酸钠溶液：分析纯，将 75 g 十二烷基硫酸钠倒入 500 mL 容量瓶中，加入超纯水定容至标线位置，混合均匀后制成 0.5208 mol/L 溶液，静置 2 h 备用。

5.7 量程校正液：准确定量移取石油类标准贮备液，用正己烷定容，稀释值指定浓度，摇匀。可保存 24 h。

5.8 量程中间液：准确定量移取石油类标准贮备液，用正己烷定容，稀释值指定浓度，摇匀。可保存 24 h。

5.9 水基钻井液钻屑：海上石油平台现场采集配制。

6 仪器设备

6.1 仪器：水基钻井液钻屑的石油类自动监测设备或其他类似采用荧光分光光度法原理的仪器设备，设置激发波长为 360 nm，发射波长为 460 nm。

6.2 振荡器：振幅 40 mm~60 mm，振荡频率 200 次/min~250 次/min，电压 220 V \pm 10 V。

6.3 电子天平：感量为 0.1 mg。

6.4 单标线移液管：1 mL，2 mL，5 mL，10 mL，15 mL，20 mL，25 mL，50 mL。

6.5 量筒：50 mL，100 mL，250 mL，500 mL。

6.6 棕色容量瓶：250 mL，500 mL。

6.7 一般实验室常用器皿和设备。

7 样品采集、贮存与运输

样品的采集、贮存与运输参照 GB 17378.3 中相关规定执行。样品分析应贯彻即采即用原则，每次采样用 500 mL 棕色磨口玻璃瓶采集水基钻井液钻屑样品约 300 mL。如果分析工作无法在 24 h 内完成，应将样品储存在 4 ℃的冰箱中，标明样品重量和体积，并于 3 d 内分析完毕。

本标准针对水基钻井液钻屑含油量的海上现场检测，不涉及送检运输过程。

8 试验步骤

8.1 试验准备及设备校正

8.1.1 连接电源，按照水基钻井液钻屑石油类自动监测设备说明书规定的预热时间运行，确保各个功能单元运行正常，屏幕显示数稳定。

8.1.2 按照水基钻井液钻屑石油类自动监测设备说明书规定的校正方法，使用零点校正液、石油类标准贮备液和量程校正液交替进行水基钻井液钻屑石油类自动监测设备的零点校正和量程校正的操作。

8.2 标准曲线测定

在 6 个 250 mL 棕色容量瓶中，用移液管分别加入浓度为 0 mg/L、10 mg/L、20 mg/L、40 mg/L、80 mg/L、160 mg/L 的量程校正液，利用水基钻井液钻屑石油类自动监测测量荧光强度。以浓度为纵坐标，荧光强度为横坐标，绘制浓度-荧光强度标准曲线，标准曲线的线性度 R^2 应大于 0.99，否则需重新配置。

标准曲线应现用现做，使用期最长不超过一周。

8.3 样品测定

8.3.1 将容量 250mL 烧杯放在电子天平上，从棕色磨口玻璃瓶中称取水基钻井液钻屑样品若干加入烧杯中，并利用电子天平称重，实际加入样品质量为 m g。随后加入 10mL 十二烷基硫酸钠溶液及 180mL 超纯水；

注： $m \approx 2$ ，此值根据海上平台现场采样钻井液钻屑稀释经验制定。

8.3.2 利用振荡器将样品混合液搅拌 12 min；

8.3.3 将烧杯中的混合溶液转移至容量 200mL 容量瓶中，加水定容至 200mL，并混合均匀；

8.3.4 混合溶液静置 2 min 后测定其荧光强度，每种样品重复测量六次。

注：8.2 与 8.3 部分内容可由水基钻井液钻屑石油类自动监测设备经程序设置自动完成，若采用其他类似荧光分光光度法原理的仪器设备进行样品测定，则需依据上述步骤进行相关样品处理。

9 记录与计算

将标准曲线数据记入附录 A 表 A.1 中，样品测定数据计入表 A.2 中，根据标准曲线参数计算混合溶液含油量：

$$c = SF * F + b \quad (1)$$

式中：

c ——混合液中的含油量，单位为毫克每升（mg/L）；

SF ——标准曲线斜率；

F ——监测设备测得的荧光强度，单位为（counts）；

b ——标准曲线截距。

水基钻井液钻屑样品含油量为：

$$W_{oil} = \frac{c \times V}{m} \times 10000 \quad (2)$$

式中：

W_{oil} ——水基钻井液、钻屑样品中油分含量 (%)；

c ——混合液中的含油量，单位为毫克每升 (mg/L)；

V ——混合液总体积，单位为毫升 (mL)；

m ——样品称重质量，单位为克 (g)。

10 精密度与准确度

10.1 精密度

在相同条件下分别对含油量为16mg/L、40 mg/L 和64 mg/L 的量程校正液（见5.6）进行5次平行测定。以各次测量值（扣除零值后）计算相对标准偏差，以相对标准偏差最大者作为精密度。实验室内相对标准偏差为1.79%。

10.2 准确度

在相同条件下分别对含油量为16mg/L、40 mg/L 和64 mg/L 的量程校正液（见5.6）进行5次平行测定，分别计算各次测量值相对误差，以相对误差最大者作为准确度。实验室内相对误差为4.94 %。

附录A

(规范性)

水基钻井液钻屑含油量海上现场检测结果记录表

表 A.1 标准曲线记录表

(荧光分光光度法)

仪器型号

分析日期 年 月 日

第 页 共 页

序号	系列标准溶液浓度 mg/L	荧光强度	标准曲线斜率	标准曲线截距
1				
2				
3				
4				
5				
6				

备注：线性回归拟合标准曲线方程 ($A=a+bx$)；

分析者

校对者

审核者

表 A.2 精密度与准确度测试记录表

采样平台_____

采样时间: _____

测试仪器_____

分析时间: _____

样品 编号	含油量 mg/L	荧光强度/counts	测定浓度/(mg/L)
1			
2			
3			
备注:			

分析者

校对者

审核者

参考文献

- [2] GB/T 18420.2-2009 海洋石油勘探开发污染物生物毒性. 第2部分:检验方法[S].
- [3] GB/T 16783.1-2012 石油天然气工业 钻井液现场测试 第1部分:水基钻井液[S].
- [4] HJ 168-2010 环境监测 分析方法标准制修订技术导则 计量标准[M]. 中国环境出版集团, 2010.
- [5] HJ 970-2018 水质 石油类的测定 紫外分光光度法(试行)[S].
-