

ICS 75-010
E 20

SY

中华人民共和国石油天然气行业标准

SY/T 6788—2020

代替 SY/T 6788—2010

水溶性油田化学剂环境保护技术评价方法

**Evaluation procedures of environmental protection
for water-soluble oilfield chemicals**

2020 — 10 — 23 发布

2021 — 02 — 01 实施

国家能源局 发布

目 次

| | |
|--|-----|
| 前言 | III |
| 1 范围 | 1 |
| 2 规范性引用文件 | 1 |
| 3 术语和定义 | 1 |
| 4 样品采集、运输和保存 | 2 |
| 4.1 样品采集 | 2 |
| 4.2 样品的运输与保存 | 2 |
| 5 生物毒性评价方法 | 2 |
| 5.1 仪器和设备 | 2 |
| 5.2 试剂和材料 | 2 |
| 5.3 样品制备 | 3 |
| 5.4 样品测定 | 4 |
| 5.5 结果计算与表示 | 5 |
| 5.6 检测报告 | 5 |
| 6 生物降解性评价方法 | 5 |
| 6.1 化学需氧量 COD (COD _{Cr}) 的评价方法 | 5 |
| 6.2 生化需氧量 BOD (BOD ₅) 的评价方法 | 6 |
| 6.3 生物降解性评价方法 | 6 |
| 6.4 检测报告 | 6 |
| 7 重金属评价方法 | 7 |
| 7.1 仪器和设备 | 7 |
| 7.2 试剂和材料 | 7 |
| 7.3 样品制备 | 8 |
| 7.4 样品测定 | 9 |
| 7.5 结果计算与表示 | 10 |
| 7.6 检测报告 | 10 |
| 8 质量控制与质量保证 | 10 |
| 9 原始记录 | 10 |
| 10 检测报告 | 11 |
| 10.1 检测报告内容 | 11 |
| 10.2 检测报告格式 | 11 |

SY/T 6788—2020

| | | |
|--------------|-----------------------------|----|
| 附录 A (规范性附录) | 相关系数 r 显著水平 p 检验表 | 12 |
| 附录 B (资料性附录) | 水溶性油田化学剂环保技术检测报告 | 13 |
| 附录 C (资料性附录) | 微波消解升温 / 消解程序 | 14 |

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》给出的规则起草。
本标准代替 SY/T 6788—2010《水溶性油田化学剂环境保护技术评价方法》，除编辑性修改外，主要修订内容如下：

- 增加了警告内容；
- 修改了规范性引用文件，增加了 GB/T 6678《化工产品采样总则》、GB/T 6682《分析实验室用水规格和试验方法》、GB/T 15555.1《固体废物 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法》、GB/T 21191《原子荧光光谱仪》、HJ/T 20《工业固体废物采样制样技术规范》、HJ/T 399《水质 化学需氧量的测定 快速消解分光光度法》、HJ 505《水质 五日生化需氧量 (BOD₅) 的测定 稀释与接种法》、HJ 630《环境监测质量管理技术导则》、HJ 694《水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法》、HJ 749《固体废物 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》、HJ 750《固体废物 总铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》、HJ 766《固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》、HJ 781《固体废物 22种金属元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》、HJ 786《固体废物 铅、锌和镉的测定 火焰原子吸收分光光度法》、HJ 787《固体废物 铅和镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》、HJ 828《水质 化学需氧量的测定 重铬酸钾法》，删除了 GB 7466—1987《水质 总铬的测定》、GB/T 7468—1987《水质 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法》、GB/T 7475—1987《水质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法》、GB/T 7485—1987《水质 总砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法》、GB 11914—1989《水质 化学需氧量的测定 重铬酸钾法》（见第2章，2010年版的第2章）；
- 增加了水溶性油田化学剂和灰化的术语和定义（见3.1和3.2）；
- 修改了仪器和设备的技术条件及量程、精度要求（见5.1和7.1，2010年版的5.1.1和7.1.1）；
- 修改了试剂和材料的技术要求（见5.2和7.2，2010年版的5.1.2和7.1.2）；
- 修改了半致死有效浓度 EC₅₀ 值的计算方法（见5.5.2和5.5.3，2010年版的5.3.1和5.3.2）；
- 修改了生物降解性评价方法（见第6章，2010年版的第6章）；
- 增加了微波消解方法及微波消解升温/消解程序，增加了水浴消解方法（见7.3.2、7.3.3、附录C）；
- 增加了电感耦合等离子体发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法（见7.4.4、7.4.5）；
- 增加了重金属评价方法结果计算与表示（见7.5）；
- 增加了质量控制与质量保证要求（见第8章）。

本标准由石油工业环境保护专业标准化技术委员会提出并归口。

本标准起草单位：中国石油集团安全环保技术研究院有限公司、中国石油天然气集团有限公司环境监测总站。

本标准主要起草人：李巨峰、晏欣、许德刚、杜卫东、李秀珍、李斌莲、冉照宽、董智鹤、翟小娟、李煜婷、唐丹、顾涛、常亮、龙姿、王晨、郑凯元。

水溶性油田化学剂环境保护技术评价方法

警告：实验中使用的硝酸、盐酸、硫酸具有挥发性和腐蚀性，硫酸汞、丙烯基硫脲属于有毒化合物，操作时应佩戴防护用品。溶液配制及试样的制备过程须在通风橱内进行，避免接触皮肤和衣物。

1 范围

本标准规定了油气田使用的水溶性油田化学剂中生物毒性、生物降解性和重金属含量三项环境保护技术的评价方法。

本标准适用于油气田使用的水溶性油田化学剂在生产、采购和使用过程中，对生物毒性、生物降解性和重金属含量的检测和评价。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是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/T 6678 化工产品采样总则
- GB/T 6679 固体化工产品采样通则
- GB/T 6680 液体化工产品采样通则
- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 15555.1 固体废物 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法
- GB/T 21191 原子荧光光谱仪
- HJ/T 20 工业固体废物采样制样技术规范
- HJ/T 86 水质 生化需氧量（BOD）的测定 微生物传感器快速测定法
- HJ/T 399 水质 化学需氧量的测定 快速消解分光光度法
- HJ 505 水质 五日生化需氧量（BOD₅）的测定 稀释与接种法
- HJ 630 环境监测质量管理技术导则
- HJ 694 水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法
- HJ 749 固体废物 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法
- HJ 750 固体废物 总铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度法
- HJ 766 固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法
- HJ 781 固体废物 22种金属元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法
- HJ 786 固体废物 铅、锌和镉的测定 火焰原子吸收分光光度法
- HJ 787 固体废物 铅和镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法
- HJ 828 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法
- SY/T 6787 水溶性油田化学剂环境保护技术要求

3 术语和定义

SY/T 6787界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

水溶性油田化学剂 water-soluble oilfield chemicals

可水溶或水分散的，用于石油勘探、钻井、采油（气）、集输等工艺过程中所用的各类化学剂。

3.2

灰化 ashing

利用高温灼烧分解水溶性油田化学剂样品中有机物的过程和方法。

4 样品采集、运输和保存

4.1 样品采集

4.1.1 样品采集

固态水溶性油田化学剂按 GB/T 6678、GB/T 6679 和 HJ/T 20 的规定执行；液态水溶性油田化学剂按 GB/T 6678、GB/T 6680 和 HJ/T 20 的规定执行。

4.1.2 样品标识

所有采集样品容器上应贴标识，标明样品名称、样品采集时间、样品采集地点、样品采集方式、样品采集数量、样品采集人员、生产者或使用者等。

4.2 样品的运输与保存

按产品规定的运输和保存要求进行。

5 生物毒性评价方法

5.1 仪器和设备

5.1.1 生物发光光度计：配置 2mL 或 5mL 测试管，发光量倍率可调（ $\times 0.5 \sim \times 2$ ）。

5.1.2 高速搅拌器：3000r/min ~ 12000r/min。

5.1.3 测试管：2mL 或 5mL。

5.1.4 可调微量移液器：2 μ L ~ 20 μ L。

5.1.5 定量加液瓶。

5.1.6 pH 计，精度为 0.1pH 单位。

5.1.7 分析天平：精度为 0.0001g。

5.2 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯化学试剂，实验用水为电阻率不小于 18M Ω ·cm（25℃）的去离子水、新制备的一级水或同等纯度的水。

5.2.1 明亮发光杆菌 T₃ 小种 (*Photobacterium phosphoreum* T₃spp.) 冻干粉（以下简称“冻干粉”）：安瓿瓶包装，每瓶 0.5g，2℃ ~ 5℃ 保存，有效保存期为 6 个月。当按 5.3.3 的步骤将冻干粉复苏后，在生物发光光度计上测出的初始发光量应大于 600mV（允许将发光倍率调至“X2”），否则应更换冻干粉。

5.2.2 氯化钠 (NaCl)。

5.2.3 氢氧化钠 (NaOH)。

5.2.4 盐酸： $\rho(\text{HCl})=1.19\text{g/mL}$ 。

5.2.5 氯化钠溶液： $w(\text{NaCl})=3\%$ 。

称取氯化钠（5.2.2）3.0g，用水溶解后稀释至100mL。

5.2.6 氯化钠溶液： $w(\text{NaCl})=2.5\%$ 。

称取氯化钠（5.2.2）2.5g，用水溶解后稀释至100mL， $2^{\circ}\text{C}\sim 5^{\circ}\text{C}$ 保存。

5.2.7 氢氧化钠溶液： $c(\text{NaOH})=1\text{mol/L}$ 。

称取4.0g氢氧化钠（5.2.3），用水溶解后稀释至100mL，放入塑料试剂瓶中保存。

5.2.8 盐酸溶液： $c(\text{HCl})=1\text{mol/L}$ 。

用移液管移取8.3mL盐酸（5.2.4），用水溶解后稀释至100mL，混匀放入玻璃试剂瓶中保存。

5.3 样品制备

5.3.1 环境条件

实验室应干净、无污染。室温控制在 $20^{\circ}\text{C}\sim 25^{\circ}\text{C}$ ，同一批样品在测定过程中要求温度波动不超过 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。所有测试器皿及试剂、溶液测前1h均置于控温的实验室内。

5.3.2 水溶性油田化学剂样品液的制备

水溶性油田化学剂样品液的制备如下：

- a) 实验液的配制：将固态或液态的水溶性油田化学剂，按产品规定的最大使用浓度，用水配制成实验液。
- b) 样品液的配制：按体积比取1份油田化学剂实验液加入9份3%氯化钠溶液（5.2.5），在 $11000\text{r/min}\pm 300\text{r/min}$ 转速下搅拌30min，静置60min后取中层溶液，将此样品液的浓度定为 10^6mg/L 。
- c) 样品液探测试验：测定过程中依据测定结果调整样品液浓度，取b)中样品液2mL装入样品管，并设一支CK管，按5.4所述测定相对发光度，相对发光度低于50%乃至零，则再依次稀释成不同浓度的样品液（ 10^5mg/L 、 10^4mg/L 、…、 10mg/L 、 1mg/L ），直至测定样品液的稀释浓度以接近相对发光度50%时为宜。

5.3.3 冻干粉菌剂复苏

从 $2^{\circ}\text{C}\sim 5^{\circ}\text{C}$ 冰箱中取出含有0.5g冻干粉的安瓿瓶和2.5%氯化钠溶液（5.2.6）。用注射器将0.5mL冷的2.5%氯化钠溶液（5.2.6）注入已开口的冻干粉安瓿瓶充分混合，然后将冻干粉安瓿瓶置于有冰块的保温瓶中。2min后，冻干粉菌剂即复苏发光，为复苏菌液，备用。

5.3.4 仪器的预热和调零

接通生物发光光度计电源，预热15min，调零，备用。

5.3.5 检验冻干粉质量

取2mL测试管1支，加2mL 3%氯化钠溶液（5.2.5），加 $10\mu\text{L}$ 复苏菌液（5.3.3），盖上瓶塞，用手颠倒5次以达均匀。拔去瓶塞，将该测试管放入生物发光光度计测试舱内测试，若发光量立即显示600mV以上（允许将发光倍率调至“X2”），此瓶冻干粉可用于测试，否则更换冻干粉。

5.4 样品测定

5.4.1 测试管的排列

于测试管架上按下列顺序排列测试管：前排放置样品测试管（以下简称“样品管”），后排放置对照测试管（以下简称“CK管”）。同一浓度的样品重复测定3次。

5.4.2 加氯化钠溶液

用定量加液瓶给每个CK管加2mL 3%氯化钠溶液（5.2.5）。

5.4.3 加样品液

测定前用氢氧化钠溶液（5.2.7）和盐酸溶液（5.2.8）调节样品液的pH值，至经pH计测试结果为6.5～8.5。用2mL移液管给每个样品管加2mL样品液。

5.4.4 加复苏菌液

在复苏菌液稳定（约0.5h）后，在测试管架上从左到右，按样品管—CK管—样品管—CK管……的顺序排列测试管，用可调微量移液器准确吸取10 μ L复苏菌液，逐一加入各管，盖上瓶塞，用手颠倒5次，拔出瓶塞，放回原位。每管在加复苏菌液的同时须精确计时到秒，即样品液与发光菌反应起始时间。15min后，记作各管反应终止时间。

5.4.5 测试与记录

当样品管和CK管内的液体与复苏菌液反应15min后，按各管原来加复苏菌液的先后顺序，立即将测试管放入仪器测试舱，并读取记录仪器显示的各自发光量，以毫伏（mV）表示。

5.4.6 有色样品测定干扰的校正

有色样品测定干扰的校正如下：

- a) 拿掉仪器样品舱上的黑色塑料管口。
- b) 取一2mL测试管，加2mL 2.5%氯化钠溶液（5.2.6），将该管放进一装有少量2.5%氯化钠溶液（5.2.6）的5mL测试管内，要使外管和内管的溶液液面平齐。此管作为CK_a管。
- c) 另取一2mL测试管，加2mL 2.5%氯化钠溶液（5.2.6），放入另一装有少量有色待测样品液的5mL测试管内，要使外管的样品液与内管的溶液液面平齐。此管作为CK_c管。
- d) 于CK_a和CK_c两管的内管中同时加复苏菌液10 μ L，立刻记录到秒，等反应满15min，迅速放入仪器测试舱，测定两支带有内管的5mL测试管的发光量。分别记下发光量L₁（CK_a管）和L₂（CK_c管）。
- e) 按公式（1）计算因颜色引起的发光量校正值 ΔL 。

$$\Delta L=L_1-L_2 \quad \dots\dots\dots (1)$$

- f) 按5.4所述常规步骤测试带色样品管及其CK管（5.4.2）的发光量，所有CK管测得的发光量均需减去校正值 ΔL 后才能作为CK发光量E_{CK}。

5.5 结果计算与表示

5.5.1 计算样品相对发光度

按公式 (2) 计算样品相对发光度, 并按公式 (3) 计算出平均值。

$$T = \frac{E_{\text{样品}}}{E_{\text{CK}}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

T ——相对发光度, 用百分数表示;

$E_{\text{样品}}$ ——样品管发光量, 单位为毫伏 (mV);

E_{CK} ——对照管发光量, 单位为毫伏 (mV)。

$$\bar{T} = \frac{T_1 + T_2 + T_3}{3} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

\bar{T} ——相对发光度平均值, 用百分数表示;

T_1 、 T_2 、 T_3 ——同一个浓度样品三次重复的相对发光度, 用百分数表示。

5.5.2 计算半致死有效浓度 EC_{50} 值

5.5.2.1 按 5.3.2 c) 测得的样品相对发光度平均值 (\bar{T}) 低于 50% 乃至零时, 建立样品稀释浓度 ($C_{\text{样品}}$) 与其相对发光度平均值 (\bar{T}) 的相关方程, 求出线性回归方程的 a (截距)、 b (斜率、回归系数) 和 r (相关系数)。

$$\bar{T} = a + bC_{\text{样品}} \quad \dots\dots\dots (4)$$

查相关系数显著水平检验表 (见附录 A), 检验所求 r 值的显著水平 (p 值)。若 $p \leq 0.05$, 则所求相关方程成立; 反之不成立, 须重测样品稀释系列浓度的发光量。

5.5.2.2 建立合格的样品稀释液浓度与其相对发光度平均值方程后, 指定相对发光度平均值 (\bar{T}) 为 50%, 代入公式 (4), 求出样品的 EC_{50} 值。

5.5.3 直接报出 EC_{50} 值

当样品液浓度分别为 10^6mg/L 和 10^5mg/L , 其测定相对发光度平均值 (\bar{T}) 大于 50% 时, 则直接报出 EC_{50} 值, 分别为 EC_{50} 大于 10^6mg/L , EC_{50} 大于 10^5mg/L 。

5.6 检测报告

检测报告格式及内容参考附录 B。

6 生物降解性评价方法

6.1 化学需氧量 COD (COD_{Cr}) 的评价方法

6.1.1 仪器和设备

依据所采用的分析方法, 按照 HJ 828.7 或 HJ/T 399.7 的要求准备相应仪器和设备。

6.1.2 试剂和材料

依据所采用的分析方法，按照 HJ 828.6 或 HJ/T 399.5 的要求准备相应试剂和材料，实验用水应符合 GB/T 6682 中一级水的相关要求。

6.1.3 样品制备

将固态或液态水溶性油田化学剂按产品规定的最大使用浓度，用水配成实验液。

6.1.4 样品测定

取一定量的实验液，按照 HJ 828 或 HJ/T 399 测定该实验液的化学需氧量 COD (COD_{Cr})。

6.1.5 结果计算与表示

按 HJ 828.10 或 HJ/T 399.11 的要求计算实验液中化学需氧量 COD (COD_{Cr}) 的质量浓度 (mg/L)。当化学需氧量 COD (COD_{Cr}) 测定结果小于 100mg/L 时，保留至整数位；当测定结果大于或等于 100mg/L 时，保留三位有效数字。

6.2 生化需氧量 BOD (BOD₅) 的评价方法

6.2.1 仪器和设备

依据所采用的分析方法，按照 HJ 505.5 或 HJ/T 86.5 的要求准备相应仪器和设备。

6.2.2 试剂和材料

依据所采用的分析方法，按照 HJ 505.4 或 HJ/T 86.4 的要求准备相应试剂和材料，实验用水为符合 GB/T 6682 规定的三级蒸馏水，蒸馏水使用前应煮沸 2min ~ 5min，放置室温后使用，且水中铜离子的质量浓度不大于 0.01mg/L，不含有氯或氯胺等物质。

6.2.3 样品制备

将固态或液态水溶性油田化学剂按产品规定的最大使用浓度，用蒸馏水配成实验液。

6.2.4 样品测定

取一定量的实验液，按照 HJ 505 或 HJ/T 86 测定该实验液的生化需氧量 BOD (BOD₅)。

6.2.5 结果计算与表示

按 HJ 505.8 或 HJ/T 86.8 的要求计算实验液中生化需氧量 BOD (BOD₅) 的质量浓度 (mg/L) 并报告结果。

6.3 生物降解性评价方法

由 BOD (BOD₅) /COD (COD_{Cr}) 比值，确定生物降解性的指标。

6.4 检测报告

检测报告格式及内容参考附录 B。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/636153210023010134>