

# 油田水中低碳酸的分析

程中第 应凤祥

(北京石油勘探开发科学研究院, 北京 100083)

本文高效液相色谱法(HPLC)、离子色谱法(IC)、毛细管电泳法(CE)分析油田水及干酪根水热降解液中的低碳酸(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>一元酸, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>二元酸)及短侧链羧酸离子(RCOO<sup>-</sup>)的含量及分布。HPLC法(DDS-C<sub>18</sub>柱)适用于油田水; IC法(AS-1柱Dionex)适用于干酪根降解液; CE法(空管毛细柱)适用于常规浓度下的这两类样品。液样只经滤膜过滤即可直接进样分析, 方法简便, 重复性好。

关键词 油田水 干酪根水热降解液 低碳酸 液相色谱法 离子色谱法 毛细管电泳法

第一作者简介 程中第 女 51岁 高级工程师 地球化学

油田水中短侧链羧酸阴离子(RCOO<sup>-</sup>, 简称低碳酸)能有效络合矿物中阳离子, 形成易溶于水的有机酸盐。这些低碳酸是控制储层中矿物溶解、沉淀过程的主要因素(Carothays WW et al., 1978; Surdam RC, 1989), 测定它们的组成和浓度, 对次生孔隙的分布、成因及预测能提供可靠的依据, 并为油气勘探开发和油层改造拟订增产措施。

近几年, 作者对油田水中低碳酸(C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>一元酸; C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>二元酸)分析方法进行了研究, 建立了三种方法(HPLC、IC、CE)对油田水及干酪根水热降解液中低碳酸的含量及组成进行测定。本文重点说明该三种方法及应用特点。

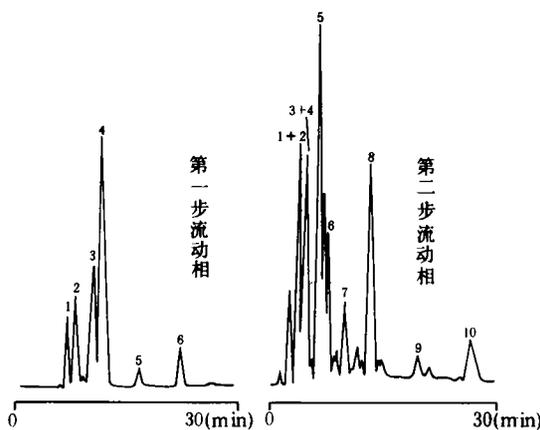


图1 标样低碳酸在两步流动相中的HPLC谱图

1. 乙二酸; 2. 甲酸; 3. 丙二酸; 4. 乙酸; 5. 丁二酸;  
6. 丙酸; 7. 戊二酸; 8. 丁酸; 9. 己二酸; 10. 戊酸

## 1 液相色谱法(HPLC)

### 1.1 分析条件及谱图

仪器由以下几部分组成: SP8100液相色谱仪泵系统, SP100型可变波长紫外(UV)检测器(选用210nm波长检测); 液相柱长250mm, 内径4mm, 内填ODS-C<sub>18</sub>液相色谱填料(国产)。流动相分二步, 一步采用0.005mol/L的HCl去离子水溶液, 主要分离乙二酸、甲酸、丙二酸、乙酸、丁二酸及丙酸; 第二步采用含甲醇的HCl去离子水溶液(3%甲醇, 7%0.005mol/L HCl水溶液), 主要分离戊二酸、丁酸、己二酸及戊酸。图1示出标样低碳酸在两步流动相中的

HPLC谱图; 图2示出干酪根水热降解液中低碳酸的HPLC谱图; 图3示出油田水中低碳酸的HPLC谱图。

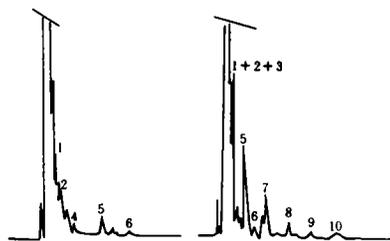


图2 干酪根水热降解液中低碳酸 HPLC 谱图  
(图例同图1)

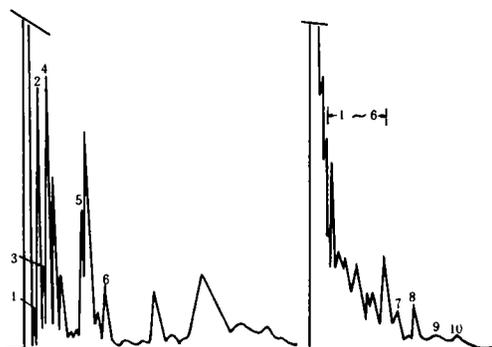


图3 油田水中低碳酸测定的 HPLC 谱图  
(图例同图1)

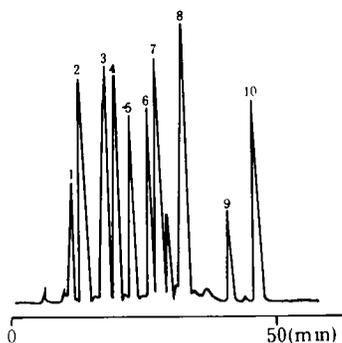


图4 标样低碳酸 IC 谱图

1. 乙二酸; 2. 丙二酸; 3. 丁二酸; 4. 甲酸; 5. 乙酸; 6. 丙酸; 7. 戊二酸; 8. 丁酸; 9. 己二酸; 10. 戊酸

### 1.2 讨论

(1)图2及图3中的第一个谱峰是平顶高峰,它是样品溶液中无机物的谱峰,如果样品溶液的矿化度高,则此峰也高。它干扰乙二酸和甲酸的测定,但减少样品量的注入,可得到乙二酸及甲酸的最佳分离状态的谱峰,弥补乙二酸及甲酸的测定。此外,其它低碳酸的分离满足要求。

(2)使用该法,样品溶液只经滤膜过滤,即可直接进样分析。

(3)进样量范围大,可从几微升到几百微升;对微含量样品,提高进样量即可达到测定要求。

(4)油田水样品富含有机物,极易污染色谱柱,但此法柱内填料在国内应用普遍,更换色谱柱较其他方法低廉。

## 2 离子色谱法(IC)

### 2.1 分析条件及图谱

仪器由以下几部分组成:液相 PB-1B 型泵流泵,SP100 型可变波长紫外检测器,选用 210nm 波长检测,色谱柱为 AS-1(Dionex)低碳酸阴离子分离柱、长 250mm、内径 9mm、内填 H<sup>-</sup>型高容量阳离子交换树脂。流动相为 HCl(0.7mmol/L)去离子水溶液。图4示出标样低碳酸 IC 谱图;图5示出酒东盆地营参1井典型深度干酪根水热降解液中低碳酸 IC 谱图;图6示出油田水(经溶剂萃取出有机质)中低碳酸 IC 谱图。

### 2.2 讨论

(1)本法低碳酸的分离比上述 HPLC 法好,但乙二酸谱峰仍然受无机物峰(第一个平顶峰)干扰,甲酸峰的分离已得到明显改善。

(2)此法一次进样即可完成 C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub> 单元酸及 C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub> 双元酸的分析,干酪根水热降解液经滤膜过滤可

直接进样分析

(3)油田水样不适宜用此柱分析,因油田水中富含有机质,极易污染色谱柱,而此法色谱柱价格贵(引进);除非油田水样经溶剂萃取出有机质才能使用。

(4)此法适合直接分析干酪根降解液样品,一支色谱柱可分析几百个降解液样,重复性好,定量准确性高。

3 毛细管电泳法(CE)

3.1 分析条件及谱图

本法在 SP1000 型毛细管电泳仪上进行(美国光谱物理公司),紫外 210nm 波长检测,石英空管毛细柱长 100cm、内径 75 $\mu$ m;电解液由 0.5mmol/L 十六烷基溴化胺和 5mmol/L 磷苯二甲酸氢钾混合,重力法进样,在 8min 内完成 C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub> 二元酸及 C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub> 单元酸分析。图 7 示出标样低碳酸 CE 分析谱图,图 8 示出干酪根水热降解液中低碳酸 CE 谱图,图 9 示出油田水中低碳酸 CE 谱图。

3.2 讨论

(1)本法分析时间短,其分离状况优于前两种方法;C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub> 二元酸先于 C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub> 单元酸分离出色谱柱,特别是乙二酸及丙二酸比前两种方法分离度高。

(2)液样经滤膜过滤即可进样分析,适于绝大部分的油田水及干酪根水热解液中低碳酸的测定。有些高浓度酸(大于 1000mg/L)的水样仍须要稀释,再进样分析;由于进样量少,对少数低于 1mg/L 浓度的低碳酸不能检测。

(3)空管毛细柱价格低、更换清洗方便;此法节省色谱柱、试剂及时间。

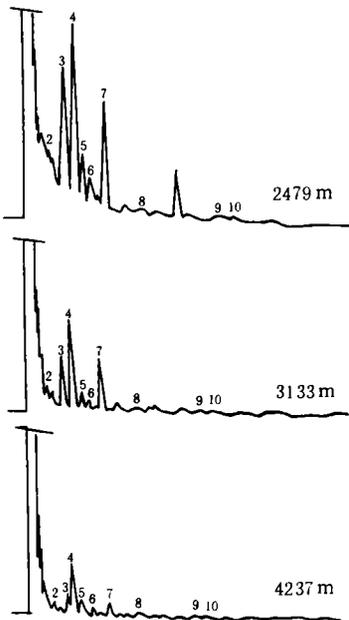


图 5 营参 1 井典型深度干酪根水热降解液低碳酸 IC 谱图(图例同图 4)

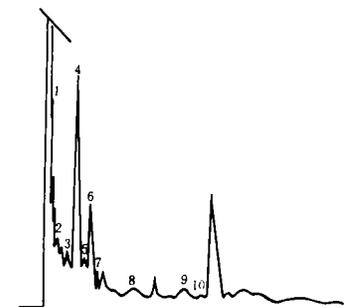


图 6 油田水(去除有机质)低碳酸 IC 谱图(图例同图 4)

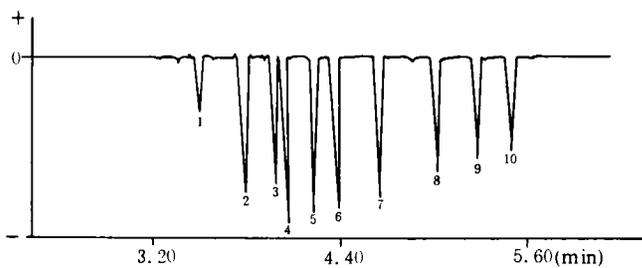


图 7 标样低碳酸 CE 谱图

1. 乙二酸;2. 丙二酸;3. 丁二酸;4. 戊二酸;5. 己二酸;6. 甲酸;7. 乙酸;8. 丙酸;9. 丁酸;10. 戊酸

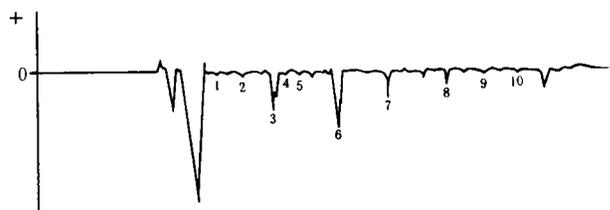


图 8 干酪根降解液中低碳酸 CE 谱图(图例同图 7)

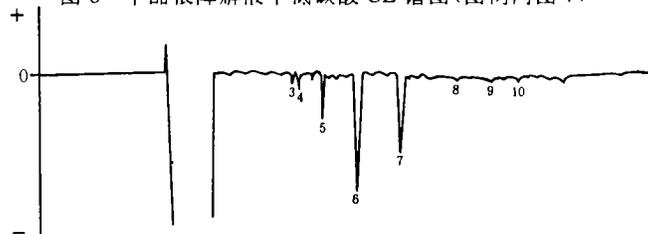


图 9 油田水中低碳酸 CE 谱图(图例同图 7)

### 4 结论

上述 3 种方法(HPLC, IC 和 CE)分析油田水及干酪根水热降解液中低碳酸的含量,各有可取之处。由于样品溶液中低碳酸的含量范围从几 mg/L 到上千 mg/L,变化大且组成复杂,任何一种方法也很难全面应付不同类型的样品溶液;但是在油水样品中,多以正构单元酸和二元酸占优势,尤其是甲酸、乙酸及丙酸含量相当明显,而又普遍存在于样品溶液中,它们一般占低碳酸总量的 50%以上。上述的 3 种方法都可满足它们的定性定量分析,因此可根据各实验室的状况,建立 1~2 种方法,即可进行储层及地化课题的研究。

(收稿日期:1993 年 11 月 11 日)

### 参 考 文 献

- 1 Carothers W W and Kharaka Y K, Aliphatic acid anions in oil field waters—Implication for origin of natural gas. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 1978,62,2441
- 2 Surdam R C, Organic—inorganic interaction and sandstone diagenesis. *AAPG*, 1989,73:1
- 3 Cochrane G C, Analysis of free aliphatic acids(C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>). *J. Chromotog.*, 1975,13:440
- 4 谢光华. 高效液相色谱法分离脂肪酸. *分析化学*, 1980,5:397
- 5 Kawamura K, Volatile organic acids generated from kerogen during laboratory heating. *Geochem. J.*, 1986,20:51

(下转 71 页)

# DETRITAL MODES OF SANDSTONE, CHEMICAL COMPOSITIONS OF MUDSTONE AND STRATIGRAPHIC DIVISION OF THE PRE-TERTIARY SYSTEM IN THE HUANGHUA DEPRESSION

Li Jiangtao    Li Ling

(North China Bureau of Petroleum Geology, MGMR)

## Abstract

Based on the analysis of detrital modes of sandstone and chemical compositions of mudstone in Pre-Tertiary system in Huanghua Depression, it is suggested that there are some important differences in the types of sandstone or in the trace elements and chemical compositions of mudstones because of different geological time. The cluster analysis indicates that the samples in same sequence are clustered into one group while the samples in different sequences show poor interrelation. In this paper, the characteristics of detrital modes and chemical compositions of sandstone and mudstones of the Upper Paleozoic and Mesozoic are presented. In the same time, the strata in this area can be divided into several sequences, especially for the overlain red beds occurred during the different geological time. This method can contribute the unique effect in stratigraphic division.

~~~~~  
(上接 80 页)

# ANALYSIS ON SHORT-CHAIN CARBOXYLIC ACIDS FROM OIL-FIELD WATER

Cheng Zhongdi    Ying Fengxiang

(Beijing Research Institute of Petroleum Exploration and Development)

## Abstract

In this paper, high pressure liquid chromatography (HPLC), ion chromatography (IC) and capillary electrophoresis (CE) are applied to analyze the anion ( $\text{RCOO}^-$ ) content and distribution of short-chain carboxylic acids ( $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$  monoatomic acid,  $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$  biatomic acid) from oil-field water and the hydrothermal degraded solution of kerogens. HPLC method (ODS- $\text{C}_{18}$  column) is suitable for oil-field water, IC method (AS-1 Dionex column) for the degraded solution of kerogens while CE method (hollow capillary column) for the both kinds of samples with conventional concentration. The liquid samples only need to be through a filter film, being analyzed by direct injection of samples. Therefore, this method is simple and convenient with fair repeatability.