

# A Comprehensive Experimental Design for the Quantitative Analysis of Sulphion in Oil Field Produced Water

Gang Chen<sup>1,2\*</sup>, Zili Wang<sup>1</sup>, Yuanyuan Mao<sup>1</sup>, Bin Zhang<sup>1</sup>, Hanpei Yang<sup>1</sup>, Wenjin Cao<sup>1</sup>, Jianlong Dong<sup>1,2</sup>, Jie Zhang<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Petroleum University, Xi'an Shaanxi

<sup>2</sup>Shaanxi Province Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Reservoir Protection Technology of Oilfields, Xi'an Shaanxi

<sup>3</sup>State Key Laboratory of Petroleum Pollution Control, CNPC Research Institute of Safety and Environmental Technology, Beijing

Email: \*gangchen@xsyu.edu.cn

Received: Oct. 12<sup>th</sup>, 2018; accepted: Nov. 1<sup>st</sup>, 2018; published: Nov. 8<sup>th</sup>, 2018

## Abstract

In order to improve the comprehensive experimental skills of undergraduate students, based on the reaction of ferric iron and sulfosalicylic acid chromogenic to establish a standard curve, combined with the reaction of iron and sulphion, the concentration of sulphion in oilfield produced water can be quantitative analyzed indirectly. This experiment enables students to master the reaction principle in the process of the experiment, especially to practice the preparation of various solutions and to skillfully determine the content of sulphion in water. The experiment for the quantitative analysis of sulphion in oilfield chemistry provides a new training thought, which combines the oilfield chemistry theory and experimental technology, and can improve the students' professional experiment skills, ability to analyze and solve problems. At the same time, the students' concept of environmental protection can be enhanced by this experiment.

## Keywords

Sulfur Ions, Quantitative Analysis, Standard Curve, Comprehensive Experiment

# 油田采出水中硫离子含量测定综合性实验设计

陈刚<sup>1,2\*</sup>, 王自立<sup>1</sup>, 毛圆圆<sup>1</sup>, 张斌<sup>1</sup>, 杨寒沛<sup>1</sup>, 曹文锦<sup>1</sup>, 董建龙<sup>1,2</sup>, 张洁<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>西安石油大学化学化工学院, 陕西 西安

<sup>2</sup>陕西省油气田环境污染控制技术与储层保护重点实验室, 陕西 西安

\*通讯作者。

文章引用: 陈刚, 王自立, 毛圆圆, 张斌, 杨寒沛, 曹文锦, 董建龙, 张洁. 油田采出水中硫离子含量测定综合性实验设计[J]. 分析化学进展, 2018, 8(4): 165-171. DOI: 10.12677/aac.2018.84020

<sup>3</sup>石油石化污染物控制与处理国家重点实验室, 中国石油安全环保技术研究院, 北京  
Email: \*gangchen@xsyu.edu.cn

收稿日期: 2018年10月12日; 录用日期: 2018年11月1日; 发布日期: 2018年11月8日

## 摘要

为了提高本科生的综合实验技能, 基于三价铁和磺基水杨酸的显色反应建立标准曲线, 在此基础上结合铁离子和硫离子反应, 间接测定油田采出水中硫离子含量。本实验使学生在实验过程掌握其反应原理, 重点练习了各种溶液的配制极其, 熟练测定水中硫离子的含量。该实验可以对油田化学中硫离子的测定提供一种新的思路, 将油田化学理论基础与实验技术相结合, 能够提高学生的专业实验技能、分析和解决问题的能力。同时该实验也可以提高学生的环保观念。

## 关键词

硫离子, 含量测定, 标准曲线, 综合性实验

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

我国一些油气田采出水高矿化度且高含硫, 其中  $S$ 、 $HS^-$ 、 $S^{2-}$  为硫的主要存在形式[1]。通常意义上的硫化物指可溶性的无机硫化物, 而比一般所测定的硫化物系指溶解性硫化物和不可溶硫化物[2]。硫化物毒性很大, 少量会造成人头痛, 严重时可导致死亡, 对金属设备有很强的腐蚀性并且容易导致金属器材产生“氢脆”[3][4], 因此, 硫化物的测定是环境检测中的一项重要指标。近十年来, 水中硫化物的测定技术取得了较大的进展, 不论是水样的预处理还是测定方法都更加趋于完善[5]。在硫化物分析检测方法研究方面, 主要有化学分析、光分析化学、电化学分析和色谱分析法等[6][7][8][9][10]。目前, 油田领域硫化物测定方法包括两大类, 第一类是用于油田水中硫化物测定方法, 第二类用于油田产品非水相硫化物测定方法。显然, 第二种方法不适用于油田采出水中硫化物的测定。在第一种方法中, 由于油田水的颜色、共存离子及水中较多还原性物质, 直接采用分光光度法和碘量法会产生严重干扰而无法获得准确结果。就测定机理而言, 大多数的测定方法属于间接法, 在测定方面, 各种联用技术得到较为广泛的应用, 例如 FIA-化学发光法、FIA-荧光光度法、FIA-电化学法和离子色谱-电化学法等[11][12][13][14][15], 这些方法的应用发展不仅提高了测定方法的灵敏度和选择性, 同时对操作自动化也具有重要的现实意义, 但是这些方法需要较为大型的实验仪器, 且对实验人员的操作技术平也有较高要求, 不适合油田现场大范围应用。本实验基于三价铁离子和磺基水杨酸的显色反应来建立标准曲线, 并且结合铁离子和硫离子的反应, 将硫离子和铁离子之间建立关系来测定水中硫离子的含量。本实验为学生测定油田采出水中的硫离子含量提供了一种新思路, 锻炼了学生的实验操作技能, 加强了理论研究和实验验证相结合。

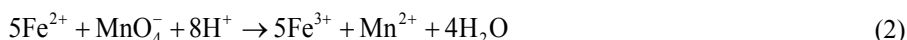
## 2. 实验目的

- 1) 了解油田水中硫离子测定方法的研究进展;

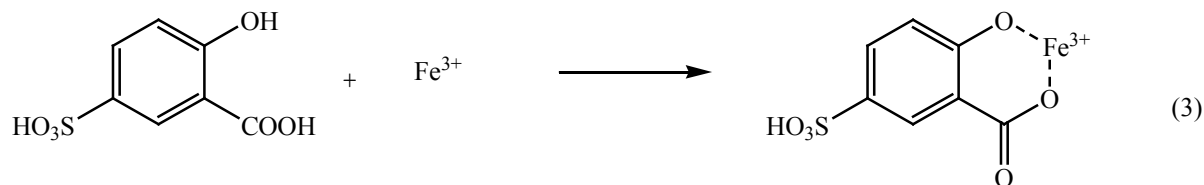
- 2) 掌握 721 E 型可见分光光度计仪器的使用方法;
- 3) 掌握标准曲线的建立、回收率的测定和检出限的计算;
- 4) 学会通过资料查询、数据分析等方式来比较方法的优劣性。

### 3. 实验原理

原理: 用过量二价铁离子和硫离子反应, 生成硫化亚铁沉淀, 在酸性条件下过量的二价铁离子被高锰酸钾氧化成三价铁离子, 再用显色法测定三价铁离子浓度, 从而计算出水中硫离子的浓度。反应方程式如式(1)和(2) [15]:



在酸性介质中,  $\text{Fe}^{3+}$  与磺基水杨酸 1:1 配比反应生成紫色络合物, 其吸光度与三价铁离子的含量成线性关系。相对于其它传统的测定方法。该方法在测定低含量硫化物更具有优势, 检测范围在 0.1~5 mg/L, 测定灵敏度较高、准确性好, 操作简单, 测定成本低等。三价铁离子和磺基水杨酸的反应如方程式(3)所示:



### 4. 实验药品和仪器

铁铵钒( $[\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) (分析纯), 天津科密欧化学试剂有限公司; 高锰酸钾(分析纯), 天津科密欧化学试剂有限公司; 苯二甲酸氢钾(分析纯), 西安化学试剂厂; 盐酸(1+1), 西安化学试剂厂; 磺基水杨酸(分析纯), 天津科密欧化学试剂有限公司;

赛多利斯科学仪器北京有限公司; 电子天平上海仪电科学仪器股份有限公司 PHS-3C 型 pH 计; 郑州科丰仪器设备有限公司 DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器; 上海光谱仪器有限公司 721 型可见分光光度计。

### 5. 实验步骤

#### 5.1. 铁标准溶液的配制

准确称取 0.8634 g 铁铵钒( $[\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )置于烧杯中, 加蒸馏水溶解, 再加 5 mL 硫酸, 最后将溶液移到 1000 mL 容量瓶中, 并用蒸馏水稀释到刻度后摇匀。吸取上述溶液 10.00 mL, 置于 100 mL 容量瓶中, 并用蒸馏水稀释到刻度后摇匀, 此溶液中铁离子浓度为 0.01 mg/mL。

#### 5.2. 磺基水杨酸溶液的配制

准确称取 100 g 磺基水杨酸置于烧杯中, 加蒸馏水溶解, 最后将溶液移到 1000 mL 容量瓶中, 并用蒸馏水稀释到刻度后摇匀。

#### 5.3. 缓冲溶液的配制

吸取 2 mol/L 的盐酸溶液 230 mL, 与 0.2 mol/L 的苯二甲酸氢钾溶液 250 mL 混合, 最后用蒸馏水稀释至 1000 mL。

#### 5.4. 铁标准曲线的建立

在 50 mL 容量瓶中分别加入浓度为 0.01 mg/mL 的铁标准溶液 0.00、0.50、1.00、1.50、2.00、3.00、4.00、5.00 mL，用蒸馏水稀释到 25 mL，加入 pH = 2.2 的缓冲溶液 10 mL 及 10% 磺基水杨酸溶液 1.00 mL，并用蒸馏水稀释到刻度后摇匀，放置 20 min。在分光光度计上以含铁为零的溶液为空白，在波长 500 nm 处测定光密度值，根据铁的含量与测得的光密度值绘制标准曲线。一般性标准曲线的相关性最少要达到 2 个 9 以上。

#### 5.5. 高锰酸钾溶液的配制

准确称取 10 g 高锰酸钾置于烧杯中，加蒸馏水溶解，最后将溶液移到 1000 mL 容量瓶中，并用蒸馏水稀释到刻度后摇匀。

#### 5.6. 盐酸(1 + 1)溶液的配制

将浓盐酸和蒸馏水按 1:1 (体积)混匀。

#### 5.7. 硫离子浓度的测定

吸取含硫离子的溶液 1 mL 置于 50 mL 容量瓶中，加入盐酸(1 + 1)溶液 1.00 mL，再加入已知浓度铁铵钒溶液 5 mL，再加入少量高锰酸钾，待其颜色褪去，再加入 pH 值为 2.2 的缓冲溶液 10 mL，磺基水杨酸溶液 1.00 mL，最后用蒸馏水定容，摇匀放置 20 min 后测定其吸光度，用蒸馏水作为空白样。硫离子浓度通过计算得到：

$$C_{S^{2-}} = C_{Fe^{2+}} - \frac{Y}{K}$$

式中： $C_{S^{2-}}$ ——硫离子的浓度，mg/L；

$C_{Fe^{2+}}$ ——已知浓度的二价铁离子的浓度，mg/L；

$Y$ ——吸光度通过回归方程计算三价铁离子浓度；

$K$ ——标准曲线的系数。

如果测出的吸光度值超出了建立标准曲线的铁离子的最大浓度，应将溶液进行稀释，使其在标准曲线测定范围内。

#### 5.8. 方法检出限

对上面的标准曲线重复 7 次，作为空白实验，计算  $n$  次平行测定的标准偏差，按公式计算方法检出限：

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (4)$$

式中： $MDL$ ——方法检出限；

$n$ ——样品的平行测定次数；

$t$ ——自由度为  $n - 1$ ，置信度为 99% 时  $t$  分布(单侧)， $n = 7$  时， $t = 3.143$ ；

$S$ —— $n$  次平行测定的标准偏差。

#### 5.9. 加标回收率

对上面测定的 7 次测定各取三种不同浓度的硫化物水样进行加标回收实验测定，计算公式如下：

$$p_i \% = \frac{\overline{y_i} - \overline{x_i}}{u} \times 100\% \quad (5)$$

$$\bar{p}\% = \frac{\sum_{i=1}^n p_i\%}{n} \quad (6)$$

$$s_p = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (p_i\% - \bar{p}\%)^2}{n-1}} \quad (7)$$

式中:  $x_i$  ——第  $i$  次实验堆某以浓度水平样品测试的平均值;  $y_i$  ——第  $i$  次实验堆加标样品测试的平均值;  $U$  ——加标量;  $p_i\%$  ——第  $i$  个实验的加标回收率。

## 6. 结果与讨论

### 6.1 标准曲线的建立

通过建立三价铁离子浓度和吸光度的标准曲线, 经过计算测得废水中硫化物的含量。从图 1 中知得到回归方程为  $Y = 0.1075X$ , 线性相关系数达到了  $R^2 = 0.9987$ , 符合测定要求。因此, 建立标准曲线法来测定油田废水中硫化物的含量是一种高效的检测方法。

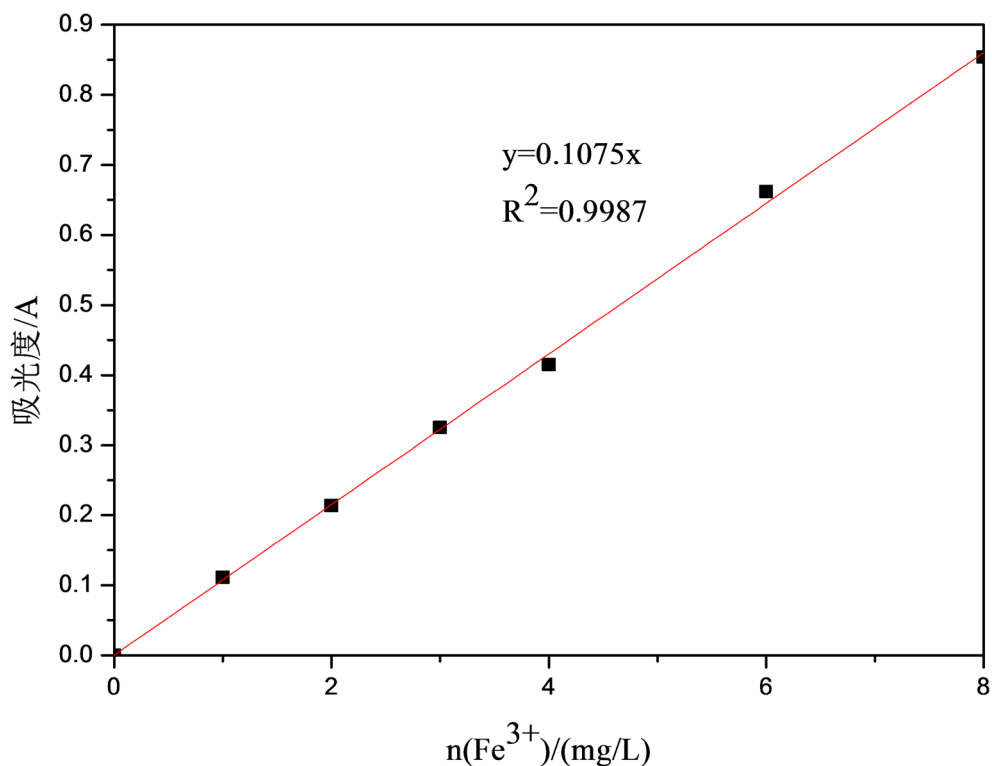


Figure 1. The relationship between the ferric concentration and absorbance  
图 1. 三价铁浓度和吸光度之间的关系曲线

### 6.2. 验证标准曲线的可行性

双氧水作为一种洁净的氧化剂对废水中硫化物的去除有一定的效果。因此, 通过碘量法[16]和本实验方法对比来判定标准曲线的准确性。在  $\text{Na}_2\text{S}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  的摩尔比例为 1:2, 温度为  $30^\circ\text{C}$ , 测定不同时间下取得的去除率。从图 2 中可以看到, 本实验方法对去除率的计算和碘量法相差很小, 所以本实验方法的建立极大的节约了时间成本。

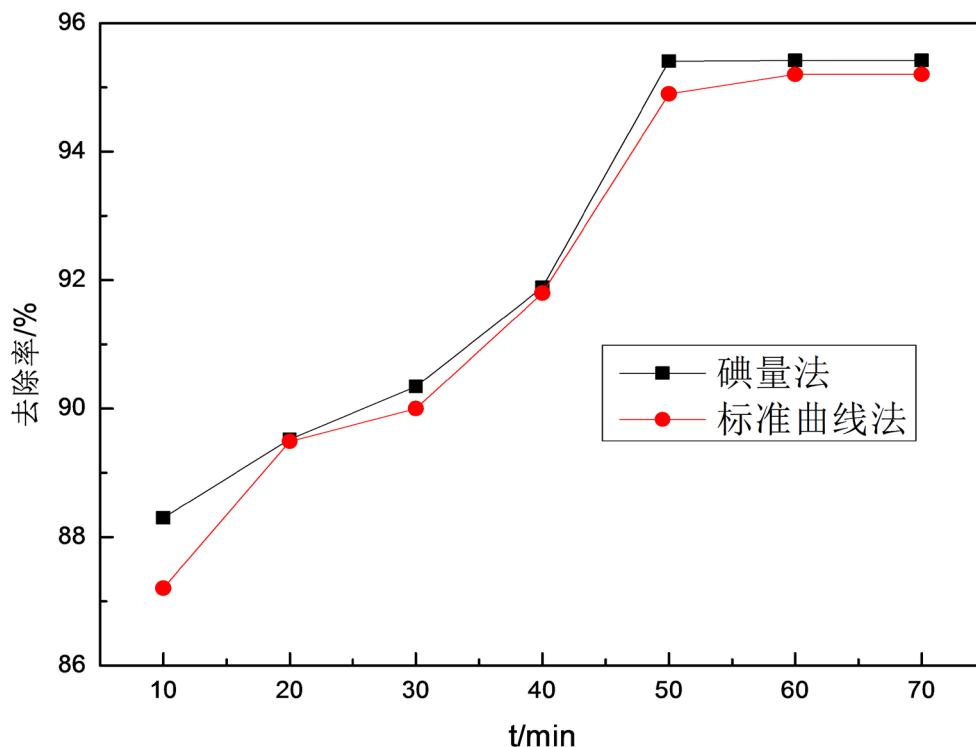


Figure 2. Determination of removal rate by two methods

图 2. 两种方法对去除率的测定

## 7. 总结

本实验通过铁离子和硫离子之间建立相关性, 用来测定油田采出水中硫离子的含量, 使学生在实验过程中掌握 pH 计、分光光度计的使用方法, 提高学生专业课程实验操作能力, 对油田采出水中的硫离子的测定有了一定的认识, 为以后工作打下坚实的基础。同时, 本实验主要是以测定油田采出水中硫离子为重点, 提高学生的环保意识。测定水中硫离子的方法多样, 学生在实验过程中能够学会查文献, 养成阅读专业文献的习惯。本实验以小组为单位开展, 有利于提升学生的协作能力和团队精神。

## 基金项目

2017 年国家级和陕西省级大学生创新创业训练计划项目“油气田水中硫化物的检测与高效除硫技术研究”(201710705023)。

## 参考文献

- [1] 吴小春. 环境样品中可溶性无机硫化物的分析进展[J]. 四川理工学院学报(自科版), 2003, 16(1): 49-55.
- [2] Li, X.-M. and Qu, K.-M. (2007) Rapid Spectrophotometric Determination of Soluble Sulfide in Seawater. *Marine Environmental Science*, **26**, 573-575.
- [3] 池勇志, 李亚新. 硫化物的危害与治理进展[J]. 天津城建大学学报, 2001, 7(2): 105-108.
- [4] Li, J.-Q., Shi, L.H., Yang, B., *et al.* (2016) Harm of Hydrogen Sulfide and the Ways of Control in Oilfield Produced Water. *Surface Technology*, **20**, 22-25.
- [5] 吴明智. 水中硫化物测定 HS-4 预处理仪与酸化 - 吹气法预处理方法的比较[J]. 科学技术创新, 2013, 13(19): 17-17.
- [6] 杨永坛, 王征, 杨海鹰, 等. 气相色谱法测定催化柴油中硫化物类型分布及数据对比[J]. 分析化学, 2005, 33(11): 1517-1521.

- [7] 于长湖. 气体分析——天然气中硫化物的测定——第 2 部分: 使用电化学检测器测定有气味硫化物的气相色谱法[J]. 低温与特气, 1986, 15(5): 62-68.
- [8] 王祥, 慕先锋. 流动注射分光光度法在线测定水中硫化物方法的研究[J]. 中国科技博览, 2010, 8(2): 57-57.
- [9] 张桃英, 崔悦, 曹冬. AA3 型连续流动分析仪测定水中硫化物的方法研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2013, 4(5): 1115-1117.
- [10] 张祥琼, 刘波, 张凌云. 电化学分析法在水质分析与监测中的应用综述[J]. 城镇供水, 2018, 3(1): 45-48.
- [11] 游水英, 周光明, 沈祥, 等. 反向流动注射化学发光法测定痕量硫离子[J]. 分析科学学报, 2005, 21(5): 517-519.
- [12] 赵婷, 戴红, 张宗才. 流动注射分光光度法测定水中硫离子[J]. 化学研究与应用, 2004, 16(6): 843-845.
- [13] Hall, G.E.M. and Vaive, J.A. (1989) Determination of Sulfur at Low Levels in Standard Reference Materials by Pyrohydrolysis/Ion Chromatography. *Geostandards Newsletter*, **13**, 1-4.
- [14] 朱岩, 朱利中. 电化学检测离子色谱法测定水中硫离子和氰离子[J]. 分析科学学报, 1992(3): 66-69.
- [15] 董建龙, 王自立, 毛圆圆, 等. 油田废水中硫化物的检测与去除方法研究[J]. 环保科技, 2018, 24(3): 1-5.
- [16] 曹杰山. 碘量法测定水和废水中硫化物[J]. 中国环境监测, 2001, 17(4): 33-36.

#### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2163-1557, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [aac@hanspub.org](mailto:aac@hanspub.org)