



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：

- 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。
- 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 。
- 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10μL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：

- 拿掉仪器样品舱上的黑色塑料管口。
- 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。
- 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。
- 于CK_a和CK_c两管的内管中同时加复苏菌液10μL，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）。
- 按公式（1）计算因颜色引起的发光量校正值ΔL。

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

- 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 (BOD_5) 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 (BOD_5)。

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 (BOD_5) 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 (BOD_5) /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。

7 重金属评价方法

7.1 仪器和设备

- 7.1.1 原子荧光光度计：仪器性能指标应符合 GB/T 21191 的规定。
- 7.1.2 冷原子吸收汞分析仪：配备样品舟（镍舟或磁舟）、燃烧催化炉、齐化管、解吸炉及冷原子吸收分光光度计。
- 7.1.3 电感耦合等离子体发射光谱仪：具有背景校正发射光谱计算机控制系统。
- 7.1.4 原子吸收分光光度仪：带有背景校正装置，元素锐线光源或连续光源。
- 7.1.5 电感耦合等离子体质谱仪：能够扫描的质量范围为 6amu ~ 240amu，在 10% 峰高处的缝宽应介于 0.6amu ~ 0.8amu。
- 7.1.6 控温电热板：具有温控功能（温度稳定 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ ）。
- 7.1.7 马弗炉：温度可控在 $520^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$ 。
- 7.1.8 微波消解仪：具有程序温控功能，最大功率范围 600W ~ 1500W，可对温度和时间（升温时间和保持时间）进行全程监控，具有安全防护功能。
- 7.1.9 恒温水浴锅：温控范围在室温 ~ 100°C 。
- 7.1.10 超声波清洗器，超声频率 30kHz ~ 60kHz。
- 7.1.11 分析天平：精度为 0.0001g。
- 7.1.12 石英坩埚，使用前经硝酸溶液（7.2.17）浸泡 12h。
- 7.1.13 实验室常用器皿：符合国家标准的 A 级玻璃量器和玻璃器皿，使用前经硝酸溶液（7.2.17）浸泡 12h。

7.2 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的优级纯试剂，实验用水为电阻率不小于 $18\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ (25°C) 的去离子水、新制备的一级水或同等纯度的水。

- 7.2.1 浓硫酸： $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.84\text{g/mL}$ 。
- 7.2.2 浓盐酸： $\rho(\text{HCl}) = 1.19\text{g/mL}$ 。
- 7.2.3 浓硝酸： $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42\text{g/mL}$ 。
- 7.2.4 高氯酸： $\rho(\text{HClO}_4) = 1.68\text{g/mL}$ 。
- 7.2.5 过氧化氢： $\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%$ 。
- 7.2.6 硫脲 ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$)。
- 7.2.7 抗坏血酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)。
- 7.2.8 高锰酸钾 (KMnO_4)。
- 7.2.9 过硫酸钾 ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)。
- 7.2.10 重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)。
- 7.2.11 盐酸羟胺 ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$)。
- 7.2.12 盐酸—硝酸溶液（王水）：3+1 (V/V)。

用浓盐酸（7.2.2）和浓硝酸（7.2.3）配制，临用时现配。

- 7.2.13 王水溶液：1+1 (V/V)。

用等体积盐酸—硝酸溶液（王水）（7.2.12）和水混合配制，临用时现配。

- 7.2.14 硝酸—高氯酸溶液：10+1 (V/V)。

用浓硝酸（7.2.3）和高氯酸（7.2.4）配制，临用时现配。

- 7.2.15 硫脲—抗坏血酸溶液。

称取硫脲 (7.2.6) 和抗坏血酸 (7.2.7) 各 5.0g, 用 100mL 水溶解, 临用时现配。

7.2.16 盐酸溶液 : 5+95 (V/V)。

7.2.17 硝酸溶液 : 1+1 (V/V)。

7.2.18 硝酸溶液 : 2+98 (V/V)。

7.2.19 硝酸溶液 : 5+95 (V/V)。

7.2.20 高锰酸钾溶液 : $\rho(\text{KMnO}_4) = 50\text{g/L}$ 。

称取 50g 高锰酸钾 (7.2.8) 溶于少量水中, 用水定容至 1000mL。

7.2.21 过硫酸钾溶液 : $\rho(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8) = 50\text{g/L}$ 。

称取 50g 过硫酸钾 (7.2.9) 溶于少量水中, 用水定容至 1000mL。

7.2.22 重铬酸钾溶液 : $\rho(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.5\text{g/L}$ 。

称取 0.5g 重铬酸钾 (7.2.10) 溶于少量水中, 加入 50mL 浓硝酸 (7.2.3), 用水定容至 1000mL。

7.2.23 盐酸羟胺溶液 : $\rho(\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}) = 200\text{g/L}$ 。

称取 20g 盐酸羟胺溶液 (7.2.11) 溶于少量水中, 用水定容至 100mL, 临用时现配。

7.3 样品制备

7.3.1 电热板消解法

7.3.1.1 重金属铅、镉和铬的消解方法

灰化后加王水回流消解方法 : 样品应按照使用浓度 (单一样品) 或体系 (复配样品) 配制, 并充分混合均匀后, 称取一定量的水溶性油田化学剂样品 (固态样品取样量小于 1g, 液态样品取样量小于 10g, 精确到 0.0001g) 于石英坩埚中, 置于 500℃ ~ 540℃ 马弗炉中灰化 6h ~ 8h。待温度降到室温后, 从马弗炉中取出, 用硝酸溶液 (7.2.19) 小心转移到 100mL 聚四氟乙烯烧杯中, 在控温电热板上 (温度 120℃) 蒸发至快干, 加入 10mL 王水 (7.2.12), 加 3 ~ 4 粒小玻璃珠, 盖上干净表面皿, 放在控温电热板上加热 2h。保持溶液处于明显微沸状态, 让溶液蒸气在整个烧杯内壁上回流, 但反应又不过于太激烈而导致样品溢出。移去表面皿, 将全部溶液蒸发至黏稠状, 冷却。用硝酸溶液 (7.2.19) 定容到 20mL 或 25mL 的刻度试管中, 待测。对于没有完全消解的样品 (消解溶液浑浊), 继续上述过程在电热板上进行回流, 直至消解溶液澄清。在消解样品的同时, 要带相应的标准样品和试剂空白, 整个消解过程应在通风橱内进行。

7.3.1.2 重金属汞的消解法

此方法适用于采用 GB/T 15555.1 测定样品中的汞。

样品应按照使用浓度 (单一样品) 或体系 (复配样品) 配置, 并充分混合均匀后, 称取水溶性油田化学剂样品 1g ~ 2g (精确到 0.0001g) 于 125mL 的锥形瓶中, 加入 50mL 水。依次加入 1.5mL 浓硫酸 (7.2.1), 4mL 高锰酸钾溶液 (7.2.20), 4mL 过硫酸钾溶液 (7.2.21), 摇匀, 如果在 5min 内紫色褪去, 应补加适量的高锰酸钾溶液 (7.2.20), 使溶液维持紫色不褪。向试液中加入数粒玻璃珠或者沸石, 插入小漏斗, 擦干瓶底, 在控温电热板上加热煮沸 10min, 取下冷却。在临测定时, 边摇边滴加盐酸羟胺溶液 (7.2.23), 直至刚好使过剩的高锰酸钾褪色及生成的二氧化锰全部溶解为止。转移入 100mL 容量瓶中, 立即加入 10mL 重铬酸钾溶液 (7.2.22), 用水定容至刻度, 摇匀后放置, 取上清液待测。在消解样品的同时, 要带相应的标准样品和试剂空白, 整个消解过程应在通风橱内进行。

7.3.1.3 准金属砷的消解方法

此方法适用于采用 HJ 694 测定样品中的砷。

样品应按照使用浓度（单一样品）或体系（复配样品）配制，并充分混合均匀后，称取水溶性油田化学剂样品 1g ~ 2g（精确到 0.0001g）于聚四氟乙烯烧杯中，加少许水润湿样品。加入 5mL 硝酸—高氯酸溶液（7.2.14），摇匀，盖上表面皿于控温电热板上 100℃ 下回流 1h 后，升温至 120℃ 下消解至产生白烟，待白烟冒尽后，样品液体澄清或略带颜色为消解完全，否则应继续加硝酸—高氯酸溶液（7.2.14）消解。消解后的样品取出冷却至室温，加入 10mL 王水溶液（7.2.13）溶解摇匀后放置 30min，加入 1mL 硫脲—抗坏血酸溶液（7.2.15），用盐酸溶液（7.2.16）定容至 50mL 具塞比色管中，摇匀后放置澄清备测。在样品的消解过程中，要带相应的标准样品和试剂空白，整个消解过程应在通风橱内进行。

7.3.2 水浴消解法

此方法适用于采用 HJ 694 测定样品中的汞。

样品应按照使用浓度（单一样品）或体系（复配样品）配制，并充分混合均匀后，称取水溶性油田化学剂样品 1g ~ 2g（精确到 0.0001g）于 50mL 具塞比色管中，加少许水润湿样品。加入 10mL 王水溶液（7.2.13），加塞混匀。置于沸水浴中加热消解 2h，期间摇动 1 ~ 2 次并开盖放气。样品取出冷却至室温，立即加入 10mL 重铬酸钾溶液（7.2.22），用水定容至刻度，摇匀后放置，取上清液待测。在样品的消解过程中，要带相应的标准样品和试剂空白，整个消解过程应在通风橱内进行。

7.3.3 微波消解法

样品应按照使用浓度（单一样品）或体系（复配样品）配制，并充分混合均匀后，准确称取 0.15g ~ 0.25g 固态样品或 1g 左右液态样品（精确到 0.0001g）至经硝酸溶液（7.2.17）浸泡 12h 的聚四氟乙烯内罐中，加入 1mL 水润湿样品。沿壁缓慢加入 2mL 浓硝酸（7.2.3）后开盖置于超声波清洗器中预处理 15min，使样品完全浸没于酸液中。随后再沿壁缓慢加入 6mL 浓硝酸（7.2.3）、2mL 浓盐酸（7.2.2）、2mL 过氧化氢（7.2.5）。加盖后置于夹持装置中放入微波消解仪，按附录 C 推荐的消解程序进行程序升温消解。部分难溶样品需开盖释放管内压力后适当补加少量消解体系溶液，并再次运行完整消解程序。

相同条件下，样品取样量较少相应消解效果也更好。极低重金属含量样品可适当增加取样量，同时消解用酸液也相应适当增加。若样品加酸后反应较为剧烈，可将聚四氟乙烯内罐放入通风橱内，静置约 30min，待反应完全后再开盖置于超声波清洗器中预处理。

消解结束后待消解罐温度降至室温后开盖，放入控温电热板上于 140℃ ~ 150℃ 之间加热赶酸，待冒尽黄色酸雾后加入 2mL 高氯酸（7.2.4）继续加热，待白色烟雾冒尽后将剩余消解液转移至干燥洁净的 100mL 容量瓶中，并用硝酸溶液（7.2.18）冲洗消解罐内壁 2 ~ 3 次，洗涤液合并至容量瓶中，定容后转移至聚乙烯或聚丙烯试剂瓶中，静置后取上清液待测。以水代替样品，按照相同的消解方法制备空白试样。

测定水溶性油田化学剂中砷含量，微波消解温度最高设置为 170℃，其余消解 / 升温时间可在附录 C 基础上酌情减少，并且在低温（120℃ ~ 130℃）下赶酸，测定水溶性油田化学剂中汞不宜采用微波消解法。

推荐使用 PFA 材质（或聚四氟乙烯材质）的容量瓶，所用玻璃器皿禁用铬酸洗液洗涤。

7.4 样品测定

7.4.1 原子吸收法

采用 7.3.1.1 或 7.3.3 消解后的水溶性油田化学剂样品，按照 HJ 786、HJ 787 测定水溶性油田化

药剂中重金属铅、镉的含量；按照 HJ 749、HJ 750 测定水溶性油田化学剂中重金属铬的含量。

7.4.2 冷原子吸收分光光度法

采用 7.3.1.2 消解后的水溶性油田化学剂样品，按照 GB/T 15555.1 测定水溶性油田化学剂中重金属汞的含量。

7.4.3 原子荧光法

采用 7.3.1.3 消解后的水溶性油田化学剂样品，按照 HJ 694 测定水溶性油田化学剂中准金属砷的含量；采用 7.3.2 消解后的水溶性油田化学剂样品，按照 HJ 694 测定水溶性油田化学剂中重金属汞的含量。

7.4.4 电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-AES）

采用 7.3.1.1 或 7.3.3 消解后的水溶性油田化学剂样品，按照 HJ 781 测定水溶性油田化学剂中重金属铅、镉和铬的含量。

7.4.5 电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）

采用 7.3.1.1 或 7.3.3 消解后的水溶性油田化学剂样品，按照 HJ 766 测定水溶性油田化学剂中准金属砷及重金属铅、镉和铬的含量。水溶性油田化学剂样品中基体浓度较大，引起基体干扰效应，需通过内标法或者标准加入法进行校正，若待测元素含量较高（试样中待测元素浓度大于 100 $\mu\text{g/L}$ ）也可逐级稀释样品减少基体干扰。测定 ^{208}Pb 建议以 ^{103}Rh 为内标。

7.5 结果计算与表示

7.5.1 结果计算

水溶性油田化学剂样品中各重金属元素的含量 ω (mg/kg)，按照所采用的相关检测标准中的要求进行结果计算。

7.5.2 结果表示

测定结果小数位数的保留与方法检出限一致，最多保留三位有效数字。

7.6 检测报告

检测报告格式及内容参考附录 B。

8 质量控制与质量保证

水溶性油田化学剂生物毒性、生物降解性、重金属含量分析过程的质量控制与质量保证执行 HJ 630 和所采用的相关检测标准中的要求。

9 原始记录

水溶性油田化学剂生物毒性、生物降解性、重金属含量的检测原始记录应规范和完整。原始记录的内容应包括（但不限于）：采（送）样人、检测时间和地点、检测人员、取样记录、样品流转记录、

样品名称和编号、样品检测项目及检测依据、样品的保存方法、质量控制与质量保证记录、仪器校准和维修记录、检测报告等。

10 检测报告

10.1 检测报告内容

检测报告内容应包括（但不限于）：样品名称、样品编号、委托（接受监督）单位及地址、委托（监督）人及联系方式、委托时间（采样时间）、样品数量、样品状态、样品保存方式、采样人、采样地点、检测标准名称及编号、仪器设备名称及型号、检测结果和依据 SY/T 6787 对水溶性油田化学剂检测结果判定的结论等。

10.2 检测报告格式

检测报告格式参考附录 B。

附 录 A
(规范性附录)
相关系数 r 显著水平 p 检验表

相关系数 r 显著水平 p 检验表见表 A.1。

表 A.1 相关系数 r 显著水平 p 检验表

$n-2$	显著水平 p		$n-2$	显著水平 p		$n-2$	显著水平 p	
	0.05	0.01		0.05	0.01		0.05	0.01
1	0.997	1.000	16	0.468	0.590	35	0.325	0.418
2	0.950	0.990	17	0.456	0.575	40	0.304	0.393
3	0.878	0.959	18	0.444	0.561	45	0.288	0.372
4	0.811	0.917	19	0.433	0.549	50	0.273	0.354
5	0.754	0.874	20	0.423	0.537	60	0.250	0.254
6	0.707	0.834	21	0.413	0.526	70	0.232	0.228
7	0.666	0.798	22	0.404	0.515	80	0.217	0.208
8	0.632	0.765	23	0.396	0.505	90	0.205	0.181
9	0.602	0.735	24	0.388	0.496	100	0.195	0.148
10	0.576	0.708	25	0.381	0.487	125	0.174	0.128
11	0.553	0.684	26	0.374	0.478	150	0.159	0.081
12	0.532	0.661	27	0.367	0.47	200	0.138	
13	0.514	0.641	28	0.361	0.463	300	0.113	
14	0.497	0.623	29	0.355	0.456	400	0.098	
15	0.482	0.606	30	0.449	0.449	1000	0.062	

附录 B

(资料性附录)

水溶性油田化学剂环保技术检测报告

水溶性油田化学剂环保技术检测报告见表 B.1。

表 B.1 水溶性油田化学剂环保技术评价检测报告格式

监督检查 样品	样品名称		样品编号	
	监督人		接受监督单位及 联系电话	
	采样时间		采样地点	
	采样人		样品数量	
	样品状态		样品保存方式	
委托 (采样) 样品	样品名称		样品编号	
	委托单位		委托单位地址及 联系电话	
	采样时间		采样地点	
	委托(采样)人		样品数量	
	样品状态		样品保存方式	
检测依据	项目	检测标准名称及编号	仪器设备名称及型号	
	生物毒性			
	生物降解性			
	重金属含量			
检测结果	项目	检测结果	是否合格	样品是否合格
	生物毒性			
	生物降解性			
	重金属含量			
备注	检测结果及样品是否合格的判定详见 SY/T 6787—2010 中第 6 章。			

制表人：

审核人：

授权签字人：

检测单位：(盖章)

年 月 日

附 录 C
(资料性附录)
微波消解升温 / 消解程序

微波消解升温 / 消解程序见表 C.1。

表 C.1 微波消解升温 / 消解程序

温度	保持时间	升温时间
室温 ~ 150℃	—	5min
150℃	5min	—
150℃ ~ 170℃	—	5min
170℃	10min	—
170℃ ~ 190℃	—	15min
190℃	45min	—

中华人民共和国
石油天然气行业标准
水溶性油田化学剂环境保护技术评价方法
SY/T 6788—2020

*

石油工业出版社出版
(北京安定门外安华里二区一号楼)
北京中石油彩色印刷有限责任公司排版印刷
新华书店北京发行所发行

*

880×1230 毫米 16 开本 1.5 印张 36 千字 印 1—400
2021 年 1 月北京第 1 版 2021 年 1 月北京第 1 次印刷
书号：155021·8237 定价：30.00 元
版权专有 不得翻印