

文章编号: 0254-5357(2005)04-0241-04

# 钻井泥浆样品现场高效液相色谱分析 ——冷冻与失水两种前处理方法的讨论

李迎春<sup>1,2</sup>, 张月琴<sup>1,2</sup>, 张保科<sup>1,2</sup>, 唐力君<sup>1,2</sup>

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037;

2. 中国大陆科学钻探工程中心流体地球化学实验室, 江苏 东海 222300)

**摘要:** 对冷冻和失水两种前处理方法处理中国大陆科学钻探的钻井泥浆样品进行了探讨。实验结果表明, 两种方法均可以得到符合高效液相色谱分析要求的、澄清的水溶液, 但失水法可能会造成阳离子浓度的损失, 用冷冻法进行前处理, 阴、阳离子损失小, 平行处理 10 个样品测定的相对标准偏差(RSD)小于 5%, 符合泥浆分析的要求。

**关键词:** 钻井泥浆; 现场分析; 高效液相色谱; 冷冻法; 失水法

**中图分类号:** TE252.2; O6-339; O657.71

**文献标识码:** A

中国大陆科学钻探工程(CCS D)于 2001 年 8 月正式开钻。它为开展深部流体地球化学研究提供了珍贵的样品, 构建了探索地下流体的研究平台。这既是难得的机遇, 也是艰巨的挑战<sup>[1]</sup>。大陆科学钻探研究的一个重要目标是研究泥浆的化学组成, 识别泥浆中地下流体的异常, 了解地下流体异常的化学组成、来源及其与地质作用的关系<sup>[2]</sup>。CCSD 流体地球化学实验室的主要任务是进行地下流体分析, 研究流体组分与泥浆的相互作用, 判断流体来源及研究地球深部流体变化<sup>[3~5]</sup>。

钻井泥浆是以 1~5  $\mu\text{m}$  的粘土为主要成分含多种有机泥浆处理剂的聚合物, 失水量很低, 样品前处理比较困难。

德国 KTB 采用了一种由水和 Dehydrill HT(主要由 Si、Mg、Na、Li 和  $\text{H}_2\text{O}$  组成)制成的钻井泥浆, 泥浆处理剂加入量很少。所采用的前处理方法是先将泥浆稀释 50~100 倍, 然后超声、离心, 获得清液, 用发射光谱法测定阳离子。将获得的清液再经过滤, 用离子色谱法测定阴离子<sup>[6]</sup>。用此方法处理的样品中绝大部分阴、阳离子浓度接近或低于高效液相色谱(HPLC)的检出限, 无法准确定量分析。如果

稀释倍数低于 50, 无法获得澄清的水溶液, 不能满足 HPLC 分析的进样要求。

CCSD 科学深钻施工时, 使用一种以 LBM 低粘增效粉为主要成分的聚合物钻井液系统提取泥浆。LBM 低粘增效粉是一种低粘、低失水、高分散性造浆材料, 并且加入增粘剂、润滑剂、防腐抗菌剂、发泡剂、堵漏剂、烧碱等多种泥浆处理剂。本实验室采用冷冻和失水法前处理样品, 然后超声、离心, 最后稀释 20 倍, 获得清液, 用 HPLC 测定阴、阳离子, 得到了较好的效果, 制样精度能够满足现场分析的要求。

## 1 实验部分

### 1.1 样品制备

按 1 m 间隔采集 3626~3701 m 井段泥浆样品。每个样品分两份, 一份冷冻处理, 一份失水处理。

#### 1.1.1 冷冻处理

将泥浆样品转移至 10 mL 离心管中, 在  $-18\text{ }^\circ\text{C}$  冷冻 12 h 以上, 然后室温融化, 将融化后的样品用超声波清洗仪超声 1 h, 用低速离心机(3000 r/min)离心 1 h。取离心后的上层清液

收稿日期: 2005-05-17; 修订日期: 2005-06-29

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(2003CB716508); 国家自然科学基金重大项目(40399144); 国家“九五”重大科学工程项目“中国大陆科学钻探工程”资助

作者简介: 李迎春(1979-), 男, 北京市人, 助理工程师, 分析化学专业。

0.5 mL,用二次蒸馏水定容至 10 mL。用 0.45 μm 醋酸纤维素膜过滤,滤后样品用于 HPLC 分析。

1.1.2 失水处理

失水实际上就是加压过滤。采用专用的泥浆处理装置失水仪,通过给泥浆一定的施压,用滤纸将泥浆中的水过滤出来。失水仪装置如图 1 所示。

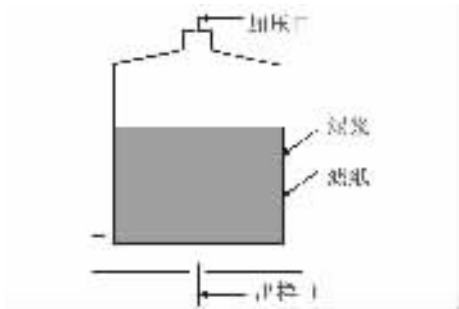


图 1 失水仪装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of filter press

将泥浆样品用失水仪失水 4 ~ 5 mL,采用与冷冻样品相同的方法,对失水样品进行超声、离心、稀释、过滤处理。

1.2 仪器及操作条件

岛津 Class - vp 系列高效液相色谱仪。

1.2.1 阴离子测定条件

称取 0.612 7 g 分析纯邻苯二甲酸氢钾 (KHC<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>),用二次蒸馏水定容于 1 L 容量瓶中,用 0.45 μm 的醋酸纤维素膜过滤,配制成 3.00 mmol/L KHC<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>作为色谱流动相,分析时流速为 1 mL/min。

Shim - pack IC - A3 阴离子色谱柱及 Male - nut PEEK 阴离子保护柱,柱温 40℃。CDD - 6A 电导检测器,检测器条件:POLARITY + ,GAIN 0.1。

1.2.2 阳离子测定条件

称取 0.3152 g 分析纯草酸( H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O ),用二次蒸馏水定容于 1 L 容量瓶中,用 0.45 μm 的醋酸纤维素膜过滤,配制成 2.50 mmol/L H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O 作色谱流动相,分析时流速为 1 mL/min。

Shim - pack IC - C3 阳离子色谱柱及 Male - nut PEEK 阳离子保护柱,柱温 40℃。CDD - 6A 电导检测器,检测器条件:POLARITY - ,GAIN 0.1。

2 结果与讨论

2.1 冷冻与失水法处理结果的比较

将 3626 ~ 3701 m 井段经冷冻与失水法处理的样品用 HPLC 测定阴、阳离子浓度。所得数据用 C<sub>失水</sub>/C<sub>冷冻</sub>为纵坐标,样品井深为横坐标绘图(图 2),并计算平均值、最大值、最小值和标准偏差(表 1)。由于此井段样品 K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 浓度很低,在色谱检出限附近,无法准确定量,未作资料统计处理。

两种方法处理后测定阴离子浓度,冷冻法比失水法结果总体上略高一些,但差别很小。作者认为应首选冷冻处理的方法。对于一些有机物含量很高的样品,经冷冻处理后仍较浑浊,不能满足色谱分析要求,可以采用失水法处理,以便能够及时检测流体变化。

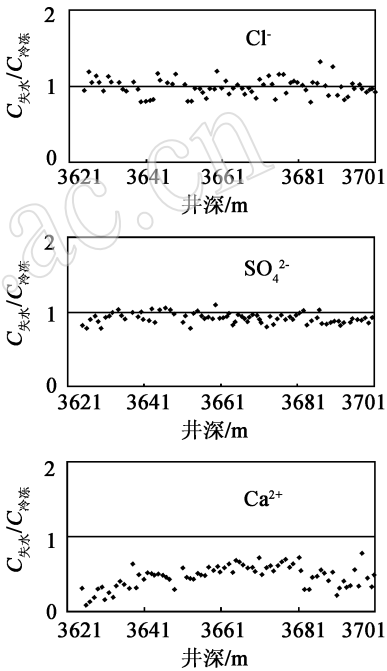


图 2 冷冻与失水法处理各井段样品所得离子浓度比值变化

Fig. 2 Concentration ratios of ions in samples pretreated with freeze and filter press methods

表 1 冷冻与失水法前处理样品阴阳离子浓度比值分析结果

Table 1 Analytical results of concentration ratios of anions and cations in samples pretreated with freeze and filter press methods

| 项目   | C <sub>失水</sub> /C <sub>冷冻</sub> |                               |                  |
|------|----------------------------------|-------------------------------|------------------|
|      | Cl <sup>-</sup>                  | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | Ca <sup>2+</sup> |
| 平均值  | 0.98                             | 0.91                          | 0.47             |
| 最大值  | 1.31                             | 1.08                          | 0.78             |
| 最小值  | 0.77                             | 0.78                          | 0.10             |
| 标准偏差 | 0.11                             | 0.07                          | 0.15             |

从冷冻与失水两种处理方法处理泥浆样品后测定阳离子浓度的结果来看,失水处理的阳离子浓度明显比冷冻法低很多,说明失水过程中可能造成大量的阳离子损失。德国 KTB 钻井泥浆阳离子分析发现前处理可能引起阳离子的损失<sup>[6]</sup>,其原因估计与泥浆添加剂有关。泥浆添加剂中存在一些带负电荷的物质,对阳离子有吸附作用,泥浆失水处理后结构未被破坏,被吸附的阳离子随带负电荷的物质一起进入残渣,导致溶液中大量阳离子损失<sup>[7]</sup>;冷冻法处理破坏了泥浆的结构,使带负电荷的物质失去了对阳离子的吸附能力,被吸附的阳离子解吸后进入

溶液相中。因此对于泥浆样品中阳离子的定量测定应采用冷冻的前处理方法。对于难处理样品,只能经过冷冻、放置、离心多次处理直至可以得到澄清的溶液后再测定其中的阳离子。

2.2 重复性实验

2.2.1 阴离子重复性实验

取 4910 m 和 4891 m 的泥浆样品各 10 份,分别进行冷冻和失水处理,用 HPLC 测定阴离子,对制样及分析精度进行评估,结果见表 2,可以看出,用冷冻和失水两种方法处理样品,均可满足泥浆样品中阴离子现场分析精度的要求。

表 2 冷冻与失水法处理泥浆样品阴离子分析结果

Table 2 Analytical results of anions in samples pretreated with freeze and filter press methods  $\rho_B/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$

| 冷冻处理              |                 |                               |                   |                 |                               | 失水处理    |                 |                               |
|-------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------|-----------------|-------------------------------|---------|-----------------|-------------------------------|
| 样品编号 <sup>①</sup> | Cl <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 样品编号 <sup>②</sup> | Cl <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 样品编号    | Cl <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |
| 4910-1            | 14.13           | 12.13                         | 4910-1a           | 14.18           | 12.14                         | 4891-1  | 9.49            | 10.82                         |
| 4910-2            | 14.05           | 12.53                         | 4910-1b           | 14.13           | 12.20                         | 4891-2  | 9.60            | 10.62                         |
| 4910-3            | 14.07           | 12.47                         | 4910-1c           | 14.12           | 12.06                         | 4891-3  | 9.54            | 10.92                         |
| 4910-4            | 14.12           | 12.41                         | 4910-1d           | 14.10           | 12.12                         | 4891-4  | 9.12            | 10.50                         |
| 4910-5            | 13.92           | 12.20                         | 4910-1e           | 14.10           | 12.02                         | 4891-5  | 9.22            | 10.98                         |
| 4910-6            | 13.94           | 12.18                         | 4910-1f           | 14.21           | 12.16                         | 4891-6  | 9.17            | 10.32                         |
| 4910-7            | 13.93           | 12.06                         | 4910-1g           | 14.10           | 12.17                         | 4891-7  | 9.10            | 10.51                         |
| 4910-8            | 14.02           | 12.10                         | 4910-1h           | 14.12           | 12.29                         | 4891-8  | 9.26            | 10.33                         |
| 4910-9            | 13.99           | 12.32                         | 4910-1i           | 14.04           | 12.10                         | 4891-9  | 9.12            | 10.40                         |
| 4910-10           | 13.84           | 12.12                         | 4910-1j           | 14.07           | 12.30                         | 4891-10 | 8.83            | 10.31                         |
| 平均值               | 14.00           | 12.25                         | 平均值               | 14.12           | 12.16                         | 平均值     | 9.25            | 10.57                         |
| RSD/%             | 0.67            | 1.37                          | RSD/%             | 0.35            | 0.74                          | RSD/%   | 2.56            | 2.40                          |

① 样号 4910-1 ~ 4910-10 表示平行 10 个样品的测试; ② 4910-1a ~ 4910-1j 表示 4910-1 号样品重复测定 10 次。

2.2.2 阳离子重复性实验

取 4891 m 处的泥浆样品 10 份,冷冻处理后用 HPLC 测定阳离子,对制样及分析精度进行评估,结果见表 3,可以看出,用冷冻法处理样品,可满足泥浆样品中阳离子现场分析精度的要求。

3 结论

综上所述,泥浆中阴离子 HPLC 分析可采用冷冻和失水两种方法进行样品前处理,其中冷冻法是首选方法。阳离子分析只能采用冷冻法进行样品前处理。现场分析中所选定的样品前处理方法的制样精度满足现场分析的要求。

表 3 冷冻法处理泥浆样品阳离子分析结果

Table 3 Analytical results of cations in mud samples pretreated with freeze method

| 样品<br>编号 <sup>①</sup> | $\rho_B/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ |                  |                  | 样品<br>编号 <sup>②</sup> | $\rho_B/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ |                  |                  |
|-----------------------|------------------------------------------|------------------|------------------|-----------------------|------------------------------------------|------------------|------------------|
|                       | K <sup>+</sup>                           | Mg <sup>2+</sup> | Ca <sup>2+</sup> |                       | K <sup>+</sup>                           | Mg <sup>2+</sup> | Ca <sup>2+</sup> |
| 4891-1                | 6.86                                     | 1.43             | 21.04            | 4891-1a               | 6.99                                     | 1.35             | 20.78            |
| 4891-2                | 6.68                                     | 1.39             | 19.88            | 4891-1b               | 6.84                                     | 1.37             | 21.11            |
| 4891-3                | 7.09                                     | 1.28             | 21.34            | 4891-1c               | 6.90                                     | 1.41             | 21.32            |
| 4891-4                | 6.70                                     | 1.32             | 22.01            | 4891-1d               | 6.79                                     | 1.36             | 20.97            |
| 4891-5                | 6.80                                     | 1.37             | 20.54            | 4891-1e               | 6.87                                     | 1.31             | 21.10            |
| 4891-6                | 7.46                                     | 1.40             | 21.19            | 4891-1f               | 6.76                                     | 1.36             | 21.31            |
| 4891-7                | 6.54                                     | 1.39             | 20.27            | 4891-1g               | 6.97                                     | 1.38             | 20.90            |
| 4891-8                | 6.57                                     | 1.30             | 20.90            | 4891-1h               | 6.69                                     | 1.34             | 21.23            |
| 4891-9                | 6.48                                     | 1.37             | 20.29            | 4891-1i               | 6.61                                     | 1.38             | 21.02            |
| 4891-10               | 6.63                                     | 1.32             | 20.44            | 4891-1j               | 6.83                                     | 1.42             | 21.00            |
| 平均值                   | 6.78                                     | 1.36             | 20.79            | 平均值                   | 6.83                                     | 1.37             | 21.07            |
| RSD/%                 | 4.39                                     | 3.61             | 3.02             | RSD/%                 | 1.73                                     | 2.36             | 0.83             |

① 样号 4891-1 ~ 4891-10 表示平行 10 个样品的测试; ② 4891-1a ~ 4891-1j 表示 4891-1 号样品重复测定 10 次。

在 CCSD 取心钻进过程中,泥浆性质复杂多变,泥浆样品分析的前处理工作十分困难。失水处理是钻井过程中监测泥浆性能的方法之一,可以保证获得清液,但存在阳离子吸附损失的严重缺陷。冷冻处理是 CCSD 现场实验人员经过摸索和实践选定的一种既适合阴离子也适合阳离子分析的样品制备方法,保证了泥浆现场分析的顺利进行。

由于处理后的泥浆样品中仍含有少量有机物,在 HPLC 分析之前需稀释 20 倍,既可以延长色谱柱的寿命,又能保证地下流体中阴、阳离子及时有效地被检出。

**致谢:**本文得到了国家地质实验测试中心罗立强研究员和詹秀春研究员的指导和帮助,在此表示衷心的感谢。

4 参考文献

[ 1 ] 罗立强,孙青,詹秀春. 中国大陆科学钻探主孔 0 ~ 2000 米流体剖面及流体地球化学研究[ J ]. 岩石学报,2004, 20( 1 ): 185—191.

[ 2 ] 孙青,罗立强,李圣强. 中国大陆科学钻探主孔 0 ~ 2000 米的 N<sub>2</sub>、Ar 和 He 流体地球化学[ J ]. 岩石学报,2004, 20( 1 ): 179—184

[ 3 ] 罗立强,王健,李松,等. 中国大陆科学钻探现场分析与地下流体异常识别[ J ]. 岩矿测试,2004, 23 ( 2 ): 81—86.

[ 4 ] Luo Liqiang, Zhan Xiuchun, Sun Qing. Fluid Geoanalysis in the Chinese Continental Scientific Drilling Project [ J ]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2004, 28( 2 ): 325 — 331.

[ 5 ] 詹秀春,罗立强,李迎春,等. 关于 CCSD 主孔 4820 ~ 4930 m 井段气体异常的初步解释[ J ]. 中国地质, 2005, 32( 2 ): 320—329.

[ 6 ] Stroh A, Hansmann J, Heinschild H-J, et al. Geochemistry/Mineralogy[ A ]. In: *Emmertmann R, Dietrich H G, Lauterjung J, et al. KTB Report 90-8: KTB Pilot Hole, Results of Geoscientific Investigation in the KTB Field Laboratory, 0-4000. 1m[ C ].* Hannover: Niedersachsisches Landesamt für Bodenforschung. 1990, C13—15.

[ 7 ] Charles Kirkley. *Drilling Mud*. Third Edition. Austin: Petroleum Extension Service. 1984:13.

On-site HPLC Analysis of Drilling Mud

—Discussion on Sample Pretreatment with Freeze and Filter Press Methods

LI Ying-chun<sup>1,2</sup>, ZHANG Yue-qin<sup>1,2</sup>, ZHANG Bao-ke<sup>1,2</sup>, TANG Li-jun<sup>1,2</sup>

( 1. National Research Center of Geoanalysis, Beijing 100037, China; 2. Fluid Geochemistry Laboratory of Chinese Continental Scientific Drilling Project, Donghai 222300, China )

**Abstract:** Chinese continental scientific drilling program ( CCSD ) started in august 2001. HPLC technique has been adopted on-site to monitor the change of anion and cation concentrations in the drill mud in order to find out the occurrence of underground fluids. A major challenge to the HPLC analysis is the pretreatment of the drilling mud due to its complicated composition. Two methods, namely freeze and filter press pretreatment procedures, were tested to get representative liquids from the drilling mud. Experiments showed that both methods were suitable for anion analysis but only freeze pretreatment was suitable for cation analysis because filter press would cause loss of cations due to their adsorption on mud additives.

**Key words:** CCSD; drilling mud; high performance liquid chromatography ( HPLC ); pretreatment