

聚丙烯酰胺浓度检测方法研究进展

宋绍富¹, 周波¹, 张随望², 隋蕾²

(1. 西安石油大学 化学化工学院, 陕西 西安 710065; 2. 长庆油田公司超低渗透油藏研究中心, 陕西 西安 710018)

[摘要] 综述了淀粉-碘化镉比色法、浊度法、凝胶色谱法、超滤浓缩薄膜干燥法、化学发光定氮法、氨电极法等6种检测HPAM浓度的技术, 讨论了各种方法的测定原理、测定条件、技术参数、优缺点和最新研究进展等, 可为研究与技术人员选用适宜的聚丙烯酰胺检测方法提供参考。

[关键词] 聚丙烯酰胺; 浓度检测; 进展

[中图分类号] O65

[文献标识码] A

[文章编号] 1007-1865(2012)04-0006-03

Research Progress of Determining Methods for HPAM

Song Shaofu¹, Zhou Bo¹, Zhang Suiwang², Sui Lei²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065;

2. Research Center for Ultra-low Permeability Reservoirs of PetroChina Changqing Oilfield Company, Xi'an 710018, China)

Abstract: Six analytical methods including color matching with starch-cadmium iodide, nephelometry, gel chromatography, hyperfiltrated concentration with film drying, chemiluminescent N determining and ammonia electrode examining for partial hydrolyzed polyacrylamide(HPAM) were discussed, their principles, determining conditions, technical parameters, relative merits and the current progress were introduced. So it is useful for the engineer and technician to choose a feasible determining method for HPAM.

Keywords: polyacrylamide; concentration determining; progress

聚丙烯酰胺类聚合物广泛应用于石油、采矿、造纸、水处理等行业。在石油开采行业中, 聚合物驱油(弱凝胶驱油)已成为提高采收率的重要方法, 其主要驱油成分是部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)。但由于采出水中存在HPAM, 大幅提高了污水的粘度、乳化程度与稳定性, 增大了污水处理的难度^[1]。因此, 如何准确检测聚丙烯酰胺浓度, 对于研究聚合物驱油及其采出水的处理意义重大。

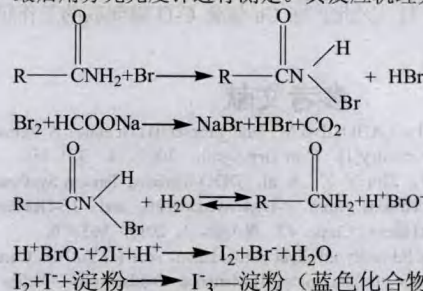
近年来, 聚丙烯酰胺浓度测定技术发展相当迅速, 主要有淀粉-碘化镉比色法^[2]、浊度法、凝胶色谱法、超滤浓缩薄膜干燥法、化学发光定氮法、氨电极法等。其中前三种为油田常用的方法, 近年来的研究主要集中在如何完善、改进测定条件, 以提高准确性; 后三种方法为最新发展的方法, 亦具有各自特殊的优点, 可供广大工程技术人员参考。

此外, 测量HPAM浓度的方法还有粘度法、紫外/可见分光光度法、沉淀法、荧光分光光度法、有机碳含量法、离子色谱法、放射性同位素标记法、量热法等^[3-4]。由于种种原因, 这些方法在油田中的应用相对较少。

1 各种分析方法测定原理与影响因素

1.1 淀粉-碘化镉比色法

该法的测定原理是, 加入溴水使之与聚丙烯酰胺分子中的酰胺基反应生成溴代酰胺, 多余的溴用甲酸钠除去, 溴代酰胺水解生成次溴酸, 次溴酸定量地将I⁻氧化成I₂, I₂和I⁻形成I₃, I₃遇淀粉形成蓝色的淀粉—三碘络合物, 蓝色的深浅正比于HPAM的浓度, 最后用分光光度计进行测定。其反应机理如下:



一些研究人员在应用此法过程中, 摸索出的主要测定条件见表1。

表1 淀粉-碘化镉比色法选择测定条件对比

Tab.1 Comparison of starch-cadmium iodide colorimetric determination conditions

研究人员	样品量/mL	缓冲溶液pH	淀粉浓度/(g·L ⁻¹)	加蒸馏水量/mL	溴水加入量/mL	加溴水反应时间/s	加甲酸钠反应时间/s	加淀粉碘化镉的量/mL	加淀粉碘化镉的反应时间/s	吸收波长/nm
马应霞 ^[5]	15	5.0	5.0	15	1	10	5	5	10	574
舒炼 ^[6]	2	5.0	25	25	1	15	5	5	20	590
王文东 ^[7]	-	5.0	2.5	20	2	10	5	5	10	580
关淑霞 ^[8]	2	5.0	-	20	2	10	5	5	10	580
张忠智 ^[9]	≤18	5.0	5	15	1	10	5	5	10	574
田利 ^[10]	-	5.0	2.5	20	1	10	5	5	10	580
孔柏岭 ^[11]	-	5.0	3	-	1	12	5	5	20	590
李坤兰 ^[12]	-	3.5	-	20~30	1	15	5	5	18	575

王文东等认为PAM母液的存放条件会对吸光度产生影响, 分析时PAM储备液应在避光条件下短期存放, 若存放时间超过3d则需重新配制^[7]。

田利等认为反应的pH和各步骤反应时间是影响该方法准确度的关键因素。在实验操作过程中, 因为HPAM在容量瓶壁上有粘附, 所以配制HPAM的均匀性和显色时容量瓶清洗的洁净程度均对测定精度有较大影响^[10]。

杨世光等针对此方法测定受温度影响太大, 测定结果的重现

性不好, 改用FeSO₄-NH₄HF₂代替HCOONa作还原剂, 通过反应条件的选择和干扰因素的排除等一系列实验, 确定了最佳分析方案。结果表明, 采用新的还原剂, 检测几乎不受温度影响, 重现性较好^[13]。

罗丽等对聚丙烯酰胺检测准确性的细节进行了更加深入的探讨, 提出了母液配制的准确性对检测会有影响, 配制过程中称量聚丙烯酰胺时必须确保其干燥, 溶液搅起漩涡后再均匀加料, 搅拌速度必须控制在400 r/min以上, 聚丙烯酰胺溶液应经过24 h

[收稿日期] 2012-02-20

[基金项目] 西安市科技局工业应用技术研发项目资助(CXY1121(3))

[作者简介] 宋绍富(1974-), 男, 湖南衡阳人, 博士, 副教授, 主要从事石油化工与油气田环境保护方面的教学与科研工作。

老化后再使用。另外,为提高检测准确性,检测全过程尽量在15.5~21.0℃范围内,测定效果最好,还须严格保证可溶性淀粉的质量^[14]。

以上研究结果表明,淀粉-碘化镉比色法的检测波长范围在574~590 nm范围内,检测缓冲液的pH为5.0,检测温度、母液浓度对检测结果均有影响,对反应时间要求苛刻,需要检测人员严格遵守同一检测条件。

1.2 浊度法

浊度法的测定原理:在一定条件下,向待测聚丙烯酰胺溶液中加入致浊剂,使之生成不溶于水、悬浮在溶液中的浑浊化合物,然后用浊度计检测。根据其浊度值与HPAM浓度成正比关系,确定HPAM的浓度。

该法可以使用多种致浊剂:在酸性条件下使用次氯酸钠,碱性条件下使用季铵盐加四氯化锡^[15](SnCl₄·5H₂O)、阳离子表面活性剂洁尔灭等。其中,在冰醋酸条件下使用次氯酸钠最为广泛,表2列举了该法的主要测定条件。

表2 浊度法选择测定条件对比

Tab.2 Comparison of turbidimetric method for the selective determination conditions

研究人员	冰醋酸的浓度/(mol·L ⁻¹)	冰醋酸放置时间/s	次氯酸钠的浓度/(g·L ⁻¹)	加次氯酸钠反应时间/s	检测波长/nm	检测温度/℃
吴一慧 ^[16]	5	1~2	13.1	20	470	20~25
吴华 ^[17]	5	1~2	13.1	20	470	25
关淑霞 ^[18]	5	1~2	13.1	20	470	18~25
江能等 ^[19]	5	2	13.1	30	470	-
李学军 ^[20]	5	1~2	13.1	25	470	18.5~25

一些实验研究表明,在试验条件下地层水中存在的K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺等离子的影响较小,Al³⁺对结果会有较大影响,但通过添加Al³⁺使其浓度大于80 mg/L时,可以消除干扰^[16-19]。

由于采出水中的聚合物浓度高、粘度大,在样品预处理时,很容易出现失稳现象,破坏了聚丙烯酰胺在水中的溶胶状态,使其大量聚集絮凝,无法达到检测的目的。但经过醋酸酸化,再加入适量过硫酸铵-硫酸钠分解剂后,检测的聚丙烯酰胺浓度准确可靠,方便易行^[20]。

HPAM的分子量及其分布、水解度、分子形态等对浊度法测定结果有一定影响。在其他参数相同时,随着水解度增加,标准

曲线下移;随着分子量降低,标准曲线上移,移动幅度随着HPAM浓度增加而增大^[21]。

1.3 色谱法

色谱法中以液相色谱法使相对广泛,其中又以凝胶色谱法(GPC)应用较多。

凝胶色谱法的测定原理是:首先在一定尺寸的色谱柱中将大分子聚合物与杂质小分子进行分离,然后用紫外检测器进行定量检测。根据聚丙烯酰胺浓度与吸收峰高度成正比关系,对未知溶液进行检测。表3列举了该法的主要测定条件。

表3 凝胶色谱法选择测定条件对比

Tab.3 Gel chromatography measurement conditions contrast

研究人员	注入体积/μL	检测波长/nm	色谱柱			淋洗液	
			材料	尺寸 cm×mm	粒子孔径/μm	名称	流速/(mL·min ⁻¹)
聂小斌 ^[22]	20	209	SI-200 二羟键合相	150×4.6	4~6	0.2mol/L 的 NaCl	1
张书胜 ^[23]	10	213	SI-200 二羟键合相	150×4.0	4~6	甲醇+0.05mol/L 的 NaH ₂ PO ₄	1
叶美玲 ^[24]	-	205	-	-	-	0.4 mol/L 的(NaH ₂ PO ₄ + NaHPO ₄)+ 十二烷基磺酸钠+聚氧乙烯月桂酸	1
郭志东 ^[25]	20	214	硅胶	250×8.0	-	0.5 mol/L 的 Na ₂ SO ₄ 水溶液	1
凌凤香 ^[26]	20	210	大孔硅质二醇	150×4.6	7±1	0.2 mol/L 和 0.5 mol/L 的 NaH ₂ PO ₄	1
leung ^[27]	250	208	TSK 凝胶	-	-	Na ₂ SO ₄	1

聂小斌等^[22]详细分析了CH₃OH/NaH₂PO₄淋洗液体系的主要影响因素,提出了NaCl单盐淋洗液体系。这种体系能够快速、准确地分析油田水中的HPAM,解决了CH₃OH/NaH₂PO₄体系作淋洗液所存在的问题。

叶美玲等^[24]改用NaH₂PO₄+NaHPO₄+聚氧乙烯月桂酸为淋洗剂。此体系可以消除HPAM与普通商品柱固定相的非体积排斥作用,实现定量分析。该方法与其它方法相比具有检测浓度范围宽、下限低、操作简便的特点,可用于采油及选矿污水中HPAM的定量分析。

1.4 超滤浓缩薄膜干燥法

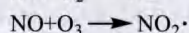
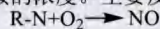
超滤浓缩薄膜干燥法检测原理:选用合适的孔径(只有小分子才能通过)的膜包,利用Millipore切向流超滤系统对试验水样进行超滤和浓缩。由于聚丙烯酰胺分子具有较大的水动力学直径,无法通过小孔径过滤膜,而小分子物质及无机盐类则可以通过,经过多次反复稀释与洗涤,产液中聚丙烯酰胺得到浓缩。然后再蒸发、干燥、称量,可以准确测定聚丙烯酰胺的浓度。

该法由王业飞、由庆等人率先提出^[28-29],具有较高的精确性,误差小,且不受试样HPAM分子量变化及水解度的影响,可准确测定产液中聚合物质量浓度,满足现场检测的要求,解决了目前现场产液中聚合物质量浓度检测不准确的难题,有一定推广应用前景。

左灵等比较了淀粉-碘化镉方法与超滤浓缩干燥法的检测结果^[30],结果表明,超滤浓缩薄膜干燥法不受聚合物相对分子量和水解度变化的影响,测得的聚合物质量浓度的相对误差小于1.0%,能满足现场检测的要求;分子量变化对淀粉-碘化镉法的测定结果几乎无影响,但随着水解度的增大测量误差明显增大,以1000 mg/L聚丙烯酰胺为例,当水解达到60%时,质量浓度偏低约50%。

1.5 化学发光定氮法

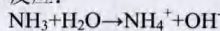
化学发光定氮法测定原理:1050℃、富氧条件下,氮化物转化为NO,NO与O₃接触后转变成激发态的NO₂,激发态的NO₂回到基态时释放出特定波长的光,该发射光被光电倍增管所接收,其发光强度(以氮积分值表征)与氮含量成正比,两者呈线性关系。根据聚丙烯酰胺的含量与其氮响应积分值的正比关系测定聚丙烯酰胺的浓度。主要反应机理为:



宋守国等率先使用化学发光定氮法对聚丙烯酰胺的浓度进行了检测。该方法只对氮元素有响应,表面活性剂、碱、水质矿化度等对该方法基本无干扰或干扰很小。与常规的检测方法比较,此法具有操作简便,快速准确,用样量少,且有很高的抗干扰性,能有效地消除表面活性剂、碱和矿化度的干扰,不需使用任何化学试剂,实验对检测人员及环境无危害^[31-32]。

1.6 氨电极法

氨电极法检测原理:利用凯氏定氮法中的硝化步骤,使聚丙烯酰胺分子中的酰胺基在硫酸的作用下形成NH₄⁺,然后加入NaOH调节样品溶液的pH=11左右,此时NH₄⁺转换成溶解状态的NH₃。由于氨电极膜的离子选择渗透性,样品溶液和电极内充液被膜隔离开,NH₃通过电极膜扩散并在电极内充液中溶解,发生如下反应:



根据OH⁻浓度与NH₃浓度成正比关系,对聚丙烯酰胺进行检测。

研究表明,此方法适合检测钻井液、采出液等体系的聚丙烯酰胺浓度,应用该法检测的水样无须预过滤,实验室检测和现场检测的效果均较好^[33]。

马自俊等对此方法进行了研究,发现几乎所有无机离子对测定无干扰或干扰甚微,且测定不受样品颜色和浊度的影响,但挥发性胺却有明显的干扰^[34]。

2 各种分析方法性能比较

表4列举了6类测量聚丙烯酰胺浓度的检测方法及其主要技术参数。由表4可知,浊度法、淀粉-碘化镉法设备简单,操作简便;其他四种方法需要专用仪器,设备昂贵、操作复杂;浊度法检测范围最广,超滤浓缩薄膜干燥的精确度最高,淀粉-碘化镉法具有较高的精确度和较广的检测范围,应用广泛。

表4 各种聚丙烯酰胺浓度的检测方法主要技术参数
Tab.4 Main technical parameters of the detection of various polyacrylamide concentrations

检测方法	主要检测仪器	样品量	检测下限(mg·L ⁻¹)	检测范围(mg·L ⁻¹)	误差/%
淀粉-碘化镉法	分光光度计	15 mL	4.5	4.5~100	1.3
浊度法	浊度计	5 mL	10	50~900	2.3
凝胶色谱法	液相色谱仪	10~20μL	0.1	1~180	2
超滤浓缩薄膜干燥法	Millipore 切向流超滤系统	-	-	-	<1
化学发光定氮法	化学发光定氮仪	5μL	5	5~100	<3.17
氨电极法	氨电极与离子分析仪	<10 mL	6	6~45	4.1

3 结束语

综合比较各种聚丙烯酰胺浓度检测方法的检测原理、设备要求、可能的干扰因素以及操作的繁复程度等因素可知,超滤浓缩薄膜干燥法准确度高,且不受试样 HPAM 分子质量变化及水解度的影响,具有广泛的应用前景,但需要做好样品预处理等一系列准备工作。

凝胶色谱法、发光定氮法与氨电极法检测精度高,对样品条件要求低,但需要专门的昂贵设备,对分析人员技术水平要求较高,不适合油田现场快速检测。

浊度法的检测范围宽,操作简单,在油田中有一定应用,不足之处是检测结果受水中表面活性剂类物质以及 HPAM 分子量与水解度的影响。

综上所述,在现阶段油田聚丙烯酰胺浓度测定方法中,淀粉-碘化镉法不受油田水质及无机盐、离子、矿化度、表面活性剂等影响,对设备及人员要求低,适于现场大批量样品的水质分析,得到了广泛应用。

参考文献

[1]戚秀云,张冰,武彦辉.油田含聚污水处理技术探讨[J].炼油与化工,2006,2(3):45-46.
 [2]陈彬,何焕杰,王永红.几种水解聚丙烯酰胺及其相似物浓度测定方法分析[J].钻井液与完井液,2005,22(3):66-99.
 [3]孔柏岭.聚丙烯酰胺浓度测量方法综述[J].油田化学,1996,13(3):284-288.
 [4]Taylor K C. Acrylamide copolymers: A reviews of methods for the determination of concentration and degree of hydrolysis[J]. J. Pet. Eng., 1994(12): 9-23.
 [5]马庆霞,张忠智,苗建生,等.淀粉-碘化镉法测定部分水解聚丙烯酰胺浓度的影响因素分析[J].化学与生物工程,2010,27(6):80-82.
 [6]舒炼,柳建新,等.淀粉-碘化镉法检测聚丙烯酰胺类聚合物浓度测量条件的优化[J].应用化工,2010,39(11):1766-1769.
 [7]王文东,张小妮,杨钊,等.淀粉-碘化镉法测定水中聚丙烯酰胺含量探讨[J].净水技术,2010,29(5):33-35.
 [8]关淑霞,范洪富,段吉国,等.聚丙烯酰胺质量浓度的测定——淀粉-碘化镉法[J].大庆石油学院学报,2007,31(2):110-112.
 [9]张忠智,高玉格.显色法测定 HPAM 质量浓度的方法改进[J].石油化工高等学校学报,2007,20(1):28-30.
 [10]田利,邹明珠,许宏鼎,等.采油污水中部分水解聚丙烯酰胺浓度的测定[J].吉林大学学报,2003,41(2):224-227.
 [11]孔柏岭,张红春.淀粉-碘化镉法测量聚丙烯酰胺水解度的研究[J].油田化学,1997,14(1):73-76.
 [12]李坤兰,庞军,王桂霞,等.溴氧化-可见光谱法测定水溶液中聚丙烯酰胺含量[J].造纸化学品,1999(2):8-11.
 [13]杨世光,杨林,饶小桐.聚丙烯酰胺浓度的测定——碘-淀粉比色法的改进[J].西南石油学院学报,1992,14(2):105-110.
 [14]罗丽,李芳田.影响聚丙烯酰胺浓度与粘度检测结果准确性的细节探

讨[J].石油工业技术监督,2005,3:7-9.
 [15]张春光.几种测量微量聚丙烯酰胺方法的比较[J].石油钻采工艺,1982(2).
 [16]吴一慧,吴华,黄宏度.浊度法测定聚丙烯酰胺浓度影响因素研究[J].石油天然气学报,2009,31(4):139-142.
 [17]吴华,吴一慧,曾念.浊度法测定油田采出水中 HPAM 质量浓度[J].断块油气田,2009,1(5):101-103.
 [18]关淑霞,范洪富.聚丙烯酰胺质量浓度的测定——浊度法[J].大庆石油学院学报,2007,31(2):106-109.
 [19]李学军,谭新富,刘学.浊度法检测聚丙烯酰胺浓度的研究[J].油田地面工程,1992,11(3):41-44.
 [20]江能,房永,江勇.次氯酸钠氧化法测定聚丙烯酰胺浓度的研究[J].工业水处理,2005,25(8):46-49.
 [21]郭志东,吴燕曦,黄宏光.化学驱油中浊度法测定 HPAM 浓度的准确性[J].油田化学,1999,16(2):167-170.
 [22]聂小斌,刘娟,乔琦,等.复合驱溶液中聚丙烯酰胺的凝胶色谱法分析[J].油田化学,1997,14(4):369-371.
 [23]张书胜,蒋生祥,陈立仁.高效分子排阻色谱法测定化学驱油体系中的部分水解聚丙烯酰胺[J].油田化学,1995,12(1):71-73.
 [24]叶美玲,韩冬,施良和,等.凝胶色谱法定量分析污水中聚丙烯酰胺[J].色谱,1995,13(1):16-19.
 [25]郭志东,黄宏光.凝胶渗透色谱法测定化学驱油中部分水解聚丙烯酰胺的浓度[J].分析化学,2000,28(10):1314.
 [26]凌凤香,樊立民,陈立仁,等.用硅质二醇固定相测定化学驱油体系中聚丙烯酰胺[J].分析测试技术与仪器,1996,2(1):9-13.
 [27]Leung W M. Determination of polyacrylamides in coal washery effluents by ultrafiltration/size-exclusion chromatography-ultraviolet detection techniques[J]. Environ. Sci. Technol., 1987, 21(5): 476-481.
 [28]王业飞,由庆,赵福麟.用切向流超滤系统测定聚合物驱产出液中聚合物质量浓度[J].西安石油大学学报,2006,21(3):74-76
 [29]由庆,赵福麟,穆丽娜,等.测定聚合物驱油并产出液中聚丙烯酰胺浓度的新方法——超滤浓缩薄膜干燥法[J].石油学报(石油加工),2007,23(1):109-113.
 [30]左灵,戴彩丽,马世英,等.聚合物驱产出液中疏水缔合聚合物质量浓度测定[J].油田化学,2010,27(2):171-173.
 [31]宋守国,韩琴,康威,等.化学发光定氮法测定三次采油用聚丙烯酰胺[J].油气田地面工程,2002,21(4):50.
 [32]宋守国,侯学志,葛树生,等.三次采油用聚丙烯酰胺浓度的测定:化学发光定氮法[J].石油工业技术监督,2002,18(7):27-29.
 [33]McCulley L Z, Malachosky E. New method for the quantitative determination of the PHPA polymer content of drilling fluids and other aqueous systems. Proc SPE Annu Tech Conf Exhib. 1991: 415-424.
 [34]马自俊,黄浪.氨电极法测定部分水解聚丙烯酰胺浓度[J].理化检验-化学分册,2008,44:19-21.

(本文文献格式:宋绍富,周波,张随望,等.聚丙烯酰胺浓度检测方法研究进展[J].广东化工,2012,39(4):6-8)