

钻井液用重晶石粉密度标准样品的研制

王萍* 杨俊贞 张晓光 王卫东 张国超

(中海油能源发展股份有限公司工程技术湛江分公司)

摘要: 本文依据GB/T 15000.3-2023《标准样品工作导则 第3部分: 标准样品 定值和均匀性与稳定性评估》研制钻井液用重晶石粉密度标准样品, 重点介绍标准样品的制备、均匀性、稳定性评价、赋值、不确定度评估等研发过程。研制的重晶石粉密度标准样品具有良好的均匀性及稳定性, 标准值为 4.228g/cm^3 、扩展不确定度为 0.005g/cm^3 。该标准样品的研制成功填补了国内油田化学剂领域一直没有标准样品的空白, 对油化剂检测领域开展标准样品的研制、比对及验证工作具有里程碑的意义。

关键词: 重晶石粉标准样品, 密度特性值, 均匀性及稳定性, 不确定度, 比对

DOI编码: 10.3969/j.issn.1674-5698.2024.11.021

Development of Barite Powder Density Reference Material for Drilling

WANG Ping* YANG Jun-zhen ZHANG Xiao-guang WANG Wei-dong ZHANG Guo-chao

(Drilling & Production Co. Zhan Jiang Branch, CNOOC Energy Technology & Services Ltd.)

Abstract: The barite powder density reference material was developed according to GB/T 15000.3-2023, Directives for the work of reference materials, Part 3: Reference materials - Characterization and assessment of homogeneity and stability, IDT. The preparation, homogeneity and stability test, property value, uncertainty evaluation and other research and development process of the reference material was focused in this paper. The barite powder density reference material has good uniformity and stability, the standard value is 4.228g/cm^3 , and the extended uncertainty is 0.005g/cm^3 . The successful development of the reference material fills the gap of no reference material in the field of oil field chemical agent in China, and has milestone significance for the development, comparison, and validation of reference material in oilfield chemistry testing area.

Keywords: barite powder density reference material, density property value, homogeneity and stability, uncertainty, comparison

0 引言

标准样品是指具有一种或多种足够均匀和稳定的材料, 已被确定其符合测量过程的预期用途, 是分析技术的保障、量值传递和量值溯源的基础

^[1]。重晶石粉由于其密度大、经济易得、对地层危害小等特点, 成为国内外最常用的钻井液加重剂^[2]。GB/T 5005-2010根据密度指标将重晶石粉分为两级^[3], 不同级别品质和售价差异较大, 同时实验室也常因密度检测结果差异争议不断, 因此重晶

基金项目: 本文受中海油能源发展股份有限公司标准前期研究科研项目“钻井用重晶石粉标准物质的研制”及国家标准样品委员会标准样品研制项目“钻井用重晶石粉密度(李氏密度平法)标准样品”项目支持。

作者简介: 王萍, 通信作者, 博士, 质控工程师, 主要从事油化剂检验以及标准样品研制工作。

石粉密度的精准控制尤为重要。目前重晶石粉密度检测标准方法是李氏密度瓶法^[3], 国产李氏密度瓶精度90%以上不达标, 且没有有效的验证方法, 给准确测定重晶石密度带来了极大的困扰。重晶石粉密度标准样品可以有效解决上述困扰, 研制标准样品迫在眉睫。本研究按照GB/T 15000.3-2023开展重晶石粉密度标准样品研制工作^[1]。重晶石粉密度标准样品研制成果将填补我国油化剂检测领域没有该类标准样品的空白, 为我国重晶石粉密度检测溯源体系的建立提供技术支撑和物质保证。

1 研制路线概述

本标准样品的研制主要依据GB/T 15000.3-2023《标准样品工作导则》^[1], 将密度作为特性值定值。研制步骤为: 矿源筛选、混均、均匀性检验、稳定性检验、合作定值、定值溯源性确认、可疑值处理、不确定度评估、最终定值。标准样品研制路线图如图1所示。

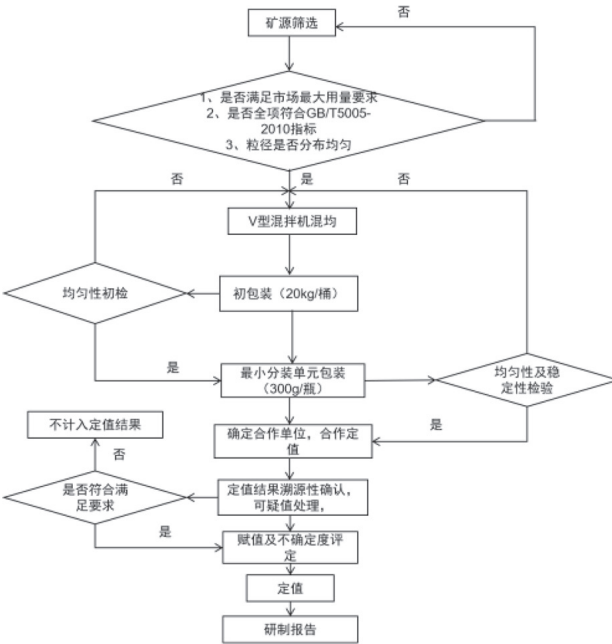


图1 重晶石粉密度标准样品研制路线图

2 标准样品原料筛选以及制备

2.1 标准样品原料筛选

本项目拟筛选现场使用的重晶石粉产品, 密度在4.30g/cm³左右(市场用量最大), 各项技术指标满足GB/T 5005-2010要求, 粒径分布均匀。按照重晶石密度标准样品候选物筛选方案选择了一批码头现场使用的重晶石粉产品, 数量在3t左右, 首先根据GB/T 5005-2010对重晶石粉进行全项检测^[3], 结果显示该批重晶石粉密度满足市场最大用量要求且各项指标均满足标准要求, 同时依据GB/T 37041-2018对重晶石粉硫酸钡含量进行检测^[4], 主成分硫酸钡含量为88.9%。采用激光粒度仪对重晶石粉粒径分布进行测试, 分布数据如图2所示, 从图中可以看出候选重晶石粉粒度分布曲线集中, 无副峰和拖尾, 表明重晶石粉粒度分布均匀。综合以上结果, 本项目所筛选的重晶石候选物各项指标符合预期要求(见表1)。

表1 候选重晶石全项检测结果

项目	技术要求		测试结果
	一级	二级	
密度/(g/cm ³)	≥4.20	4.05-4.20	4.227
水溶性碱土金属 (以钙计)/(mg/kg)	≤250		45.7
75 μm筛余物质量分数/%	≤3.0		0.7
黏度效应/ (mPa.s)	加硫酸钙前	≤140	97
	加硫酸钙后	≤140	108
硫酸钡含量/%	/		88.9

2.2 标准样品制备

对所筛选的重晶石粉候选物直接进行混匀制备, 选取V型混合机作为初混设备, 将混均后的重晶石粉分装到20kg的桶中, 共分装80桶并编号。

选择自动定量包装机作为二次混匀和最终分装设备, 将标准样品分装成300g/瓶, 分装单元数为9000个。

3 均匀性与稳定性检验

3.1 均匀性检验

3.1.1 均匀性初检

根据GB/T 15000.3-2023要求进行均匀性初检及终检^[1]。采用李氏密度瓶法测试重晶石密度

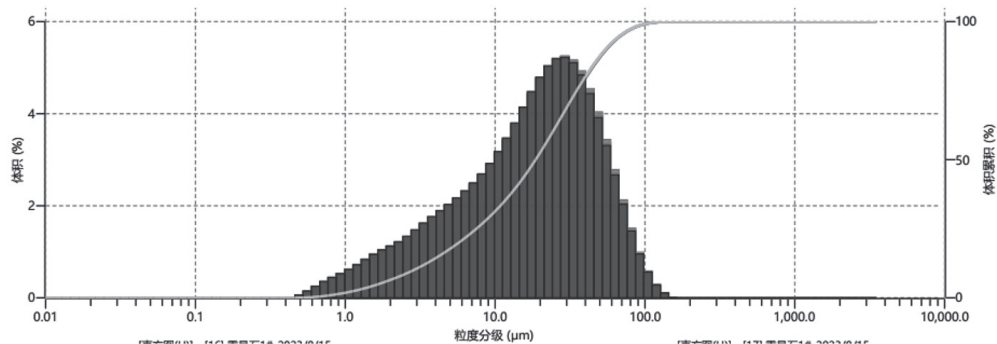


图2 重晶石粉粒度分布图

检验样品均匀性(GB/T 5005-2010)^[3],参照“单因子方差分析F法”进行均匀性判别。利用JOSN在线数随机数生成器,从80桶初混样品中随机抽取10桶样品,每个桶中样品独立测定3次,均匀性初检统计结果见表2。结果表明, $F_{\text{实测值}}$ 小于临界值 $F_{(0.05, 9/20)}=2.94$,均匀性初检合格。

表2 重晶石粉密度标准样品均匀性初检结果

变差源	方差和 (SS)	自由度	均方 (MS)
组间	2.16×10^{-4}	9	2.40×10^{-5}
组内	5.58×10^{-4}	20	2.79×10^{-5}
$F_{(0.05, 9/20)} \leq 2.94$		0.86	

3.1.2 均匀性终检

均匀性初检合格后,利用JOSN在线数随机数生成器,从9000瓶样品中随机抽取40瓶样品,随机数号确定分析顺序,每瓶测试3次,均匀性检验统计数据见表3。从表3可知:标准样品密度均匀性检验的 $F_{\text{实测值}}$ 小于临界值 $F_{(0.05, 39/80)}=1.61$ 。这表明重晶石粉密度标准样品的组内和组间测试结果无明显差异,样品的均匀性良好。

表3 重晶石粉密度标准样品均匀性终检结果

变差源	方差和 (SS)	自由度	均方 (MS)
组间	9.26×10^{-4}	39	2.38×10^{-5}
组内	1.54×10^{-3}	80	1.93×10^{-5}
$F_{(0.05, 39/80)} \leq 1.61$		1.23	

3.2 稳定性检验

3.2.1 长期稳定性检验

根据GB/T 15000.3-2023要求进行稳定性检验^[1]。采用李氏密度瓶法测试重晶石密度检验样品稳定性(GB/T 5005-2010)^[3]。本标准样

品从2021年11月开始至2023年11日,在 $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$, $55 \pm 5\text{RH}\%$ 的储存条件下,依据“先密后疏”的原则,按0、1、2、4、6、8、12、18、24个月的时间间隔,对密度开展长期稳定性检验,每个时间点重复3次独立测定。按照经典线性模型($Y=b_0+b_1x$)进行长期稳定性统计分析,结果见表4。从表4可知, $|b_1|<t_{0.05} \times s(b_1)$,密度特性量值稳定性检验结果没有方向性变化,未发现统计学意义的明显差异,在24个月考察期内,重晶石粉标准样品密度可以保持稳定,证明候选样品的长期稳定性良好。

表4 重晶石粉密度标准样品长期稳定性检验结果

时间 /月	重复测试次数 (g/cm ³)			单样品测试平均值 (g/cm ³)	b_1	$t_{0.05} \times s(b_1)$
	1	2	3			
0	4.222	4.226	4.237	4.228	5.84×10^{-5}	6.22×10^{-5}
1	4.226	4.224	4.228	4.226		
2	4.227	4.223	4.226	4.225		
4	4.227	4.225	4.228	4.227		
6	4.227	4.228	4.228	4.228		
8	4.228	4.227	4.224	4.227		
12	4.228	4.221	4.233	4.227		
18	4.222	4.229	4.233	4.228		
24	4.226	4.229	4.229	4.228		

3.2.2 短期稳定性检验

短期稳定性监测持续1个月,分别在不同温度($-30 \sim 70^{\circ}\text{C}$)、湿度(40 RH%~94 RH%)下进行密度测定,考察温、湿度变化对密度特性值的影响,每个温湿度点重复3次独立测定,检验结果见表5。结果显示经过极端温湿度存储后检验结果 $|b_1|<t_{0.05} \times s(b_1)$,表明候选样品的短期稳定性良好。

4 定值分析与不确定评定

表5 重晶石粉密度标准样品短期稳定性检验结果

温度/°C	湿度/RH%	重复测试次数 (g/cm ³)			单样品测试平均值 (g/cm ³)	b ₁	t _{0.05} × s (b ₁)
		1	2	3			
-30	55	4.226	4.224	4.230	4.227	4.91 × 10 ⁻⁶	1.91 × 10 ⁻⁵
0		4.220	4.234	4.227	4.227		
25		4.233	4.221	4.234	4.229		
40		4.225	4.231	4.228	4.228		
55		4.231	4.222	4.227	4.227		
70		4.228	4.230	4.224	4.227		
25	40	4.229	4.227	4.228	4.228	-1.37 × 10 ⁻⁵	3.73 × 10 ⁻⁵
	55	4.233	4.221	4.234	4.229		
	70	4.226	4.229	4.227	4.227		
	85	4.231	4.228	4.228	4.229		
	94	4.226	4.223	4.232	4.227		

表6 重晶石粉密度标准样品定值结果

代码	重复测量 (g/cm ³)						平均值 (g/cm ³)	
	1	2	3	4	5	6	单	总 $\bar{x}$
实验室1	4.228	4.228	4.233	4.228	4.231	4.231	4.228	4.228
实验室2	4.223	4.235	4.235	4.234	4.223	4.223	4.223	
实验室3	4.223	4.223	4.223	4.224	4.222	4.223	4.223	
实验室4	4.211	4.209	4.207	4.210	4.211	4.216	4.211	
实验室5	4.238	4.243	4.237	4.241	4.240	4.245	4.238	
实验室6	4.244	4.234	4.245	4.230	4.232	4.247	4.244	
实验室8	4.222	4.233	4.222	4.233	4.222	4.233	4.222	
实验室9	4.225	4.226	4.225	4.224	4.225	4.224	4.225	
实验室10	4.231	4.223	4.235	4.222	4.227	4.222	4.231	
实验室11	4.233	4.233	4.227	4.242	4.230	4.227	4.233	
实验室12	4.229	4.226	4.229	4.227	4.227	4.225	4.229	
实验室14	4.213	4.233	4.225	4.230	4.220	4.217	4.213	
实验室15	4.228	4.221	4.228	4.221	4.228	4.221	4.228	
实验室16	4.232	4.229	4.231	4.228	4.231	4.229	4.232	

4.1 定值方法确定

本项目对于重晶石粉密度的定值做如下要求：将密度作为特性值，定值方式为多实验室合作定值，参与定值实验室均具备CMA/CNAS资质且具有重晶石粉检测能力，定值方法为李氏密度瓶法，依据GB/T 5005-2010，若使用瓶颈处刻线示值误差大于±0.05mL的李氏密度瓶，需采用平均分配容量误差校正法进行修正^[5]。

4.2 定值数据的统计处理

由于测试重晶石粉密度的影响因素较多，因此对于参与合作定值的实验室数目定为16家，对16家实验室提交的定值数据进行汇总，最终获得了96个定值数据。参照GB/T 15000.3-2023对定值数据进行统计处理^[1]，采用偏态系数和峰态系数法对汇总后的数据进行正态分布检验，检验结果

全部数据均为正态分布。采用格拉布斯 (Grubbs) 法进行组内可疑值检验，结合GB/T 5005-2010中对重晶石密度的重复性要求 ($\leq 0.022\text{g/cm}^3$) 剔除可疑值 (离群值不参与后续的统计处理)^[3]。再用科克伦法 (Cochran) 进行组间数据等精度检验，检验结果显示各组数据平均值间为等精度。最后采用格拉布斯 (Grubbs) 法进行组间可疑值检验，结合GB/T 5005-2010中对重晶石密度的再现性要求 (小于等于 0.030g/cm^3) 剔除可疑值^[3]。本批次重晶石粉密度标准样品定值数据处理共剔除了2组 (12个，实验室7和实验室13)，剔除率为12.5%，所有保留数据的总平均值即为该标准样品的标准值，剔除可疑值后的数据汇总结果见表6。

4.3 不确定度评定

按照GB/T 15000.3-2023中规定的不确定度

评定方法^[1],本标准样品的不确定度由均匀性引入的不确定度、稳定性检验引入的不确定度 u_s 和定值过程引入的不确定度 u_{char} 三部分构成。合成标准不确定度(u_{CRM})为:

$$u_{\text{CRM}} = \sqrt{u_{\text{char}}^2 + u_{\text{bb}}^2 + u_s^2}$$

使用扩展不确定度 U_{CRM} 表示扩展不确定度值($U_{\text{CRM}}=k \cdot u_{\text{CRM}}$,其中 $k=2$,对应置信概率95%)。笔者分别统计计算了均匀性引入的不确定度 u_{bb} ($0.0010\text{g}/\text{cm}^3$)、稳定性引入的不确定度($0.0006\text{g}/\text{cm}^3$)及定值过程带来的不确定度($0.0019\text{g}/\text{cm}^3$),再计算这3部分的合成不确定度($0.0023\text{g}/\text{cm}^3$),最后将合成标准不确定度乘以包含因子(2),得到扩展不确定度($0.005\text{g}/\text{cm}^3$)。

4.4 标准值及不确定度表达

前面已述,定值数据经统计处理为正态分布,经组内可疑值检验、组间等精度检验、经组间可疑值检验后,以算数平均值作为本标准样品的标准值,为 $4.228\text{g}/\text{cm}^3$,不确定度经计算为 $0.005\text{g}/\text{cm}^3$,重晶石粉密度标准样品的定值结果表示为

$4.228 \pm 0.005\text{g}/\text{cm}^3$ 。

4.5 溯源性

测试条件溯源:仪器设备经过校准,过程及结果均可溯源至国家计量基准和国际单位制SI(质量g、体积mL),溯源性满足要求。

5 结论

(1) 钻井用重晶石粉密度标准样品的研制是国内油化剂检测领域首个获批的国家级标准样品研制项目,项目陆续获全国标准样品委员会、石油石化分委会及中海油能源发展立项,目前该项目已经通过终期技术审查,进入申报阶段。

(2) 重晶石粉密度标准样品的研制过程符合GB/T 15000.3-2023的要求,研制的标准样品的均匀性、稳定性良好,定值数据客观、准确、可靠,密度定值结果为 $4.228 \pm 0.005\text{g}/\text{cm}^3$,覆盖市面上常用的重晶石粉密度范围,便于实验室分析测试工作中进行分析质量控制。

参考文献

- [1] GB/T 15000.3-2023, 标准样品工作导则第3部分: 标准样品定值和均匀性与稳定性评估[S].北京: 中国标准出版社, 2023:1-78.
- [2] 苑金生. 重晶石的用途及发展趋势[J]. 上海建材, 1994(4): 30-31.
- [3] GB/T 5005-2010, 钻井液材料规范[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010: 1-5.
- [4] GB/T 37041-2018, 精细重晶石粉[S].北京: 中国标准出版社, 2018: 1-8.
- [5] 杨永民. 李氏密度瓶实验室自校准与校正使用[J]. 水泥, 2008(10):53-55.