

文章编号: 0254-5357(2012)04-0613-04

电感耦合等离子体发射光谱法测定油田水中的硼

宋继芳

(大庆油田有限责任公司勘探开发研究院中心化验室, 黑龙江 大庆 163712)

摘要: 样品经硝酸酸化、滤膜过滤处理后,用电感耦合等离子体发射光谱法直接测定其中硼的含量。通过正交实验优选仪器参数和分析谱线,在选定的波长 208.959 nm 下,对样品稀释倍数和介质酸种类进行选择,结果表明,硼含量低于 10 mg/L 的样品不用稀释,高于 10 mg/L 的样品一般稀释 20 倍,介质选用硝酸可使测定结果更加准确。对油田水中共存的 7 种主要金属元素进行了干扰试验,样品中存在 20 mg/L 的 Sr、Ba、Fe, 50 mg/L 的 Mg、Ca, 100 mg/L 的 K, 200 mg/L 的 Na 对待测元素的测定没有影响。选取油田水样品进行加标回收试验,方法平均回收率为 95.3% ~ 102.0%,精密度(RSD, $n = 11$) 为 0.43% ~ 0.92%,检出限为 0.0020 mg/L。方法简便、快速,结果令人满意,与姜黄素分光光度法比较,克服了分析流程长、使用试剂较多且不易操作的不足。

关键词: 油田水; 硼; 电感耦合等离子体发射光谱法; 分光光度法

中图分类号: O613.81; O657.31 **文献标识码:** B

Determination of Boron in Oil Field Water by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry

SONG Ji-fang

(Central Laboratory, Exploration and Development Research Institute, Daqing Oilfield Co., Ltd.,
Daqing 163712, China)

Abstract: Boron in oil field water has been directly determined by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) after sample were treated with nitric acid and filtrated. This method overcomes the problems of spectrophotometry such as long analysis flow, more reagent and difficulty in controlling the chemical procedure. The working parameters and the spectral line were optimized by orthogonal tests. The dilute multiple and acid medium were analyzed using the selected 208.959 nm frequency. The results show that it is not necessary to dilute the sample when the content of B is less than 10 mg/L, and the dilution factor is 20 when B is greater than 10 mg/L. The selected HNO_3 as the acid medium, improved the accuracy of the results. The interference tests were carried out for 7 major metals in oil field water. 20 mg/L Sr, Ba and Fe, 50 mg/L Mg and Ca, 100 mg/L K and 200 mg/L Na have no interference for the measurements of the target element. The detection limit of boron was 0.0020 mg/L and the recoveries ranged from 95.3% to 102.0% with a precision in the range of 0.43% ~ 0.92% (RSD, $n = 11$). Compared to the method of curcumin spectrophotometry, this method is simpler and faster and the results are more accurate.

Key words: oil field water; boron; Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry; Spectrophotometry

收稿日期: 2011-09-07; 接受日期: 2012-02-23

作者简介: 宋继芳,工程师,主要从事油田水分析工作。E-mail: songjifang@petrochina.com.cn。

油田水是与地下石油、天然气伴生在一起的水体,具有矿化度高、化学成分含量相差悬殊并含有大量不溶性颗粒物、有机物等特点。了解和研究油田水,对揭示地下水或储油介质和油气之间的物质、能量交换特征,以及油气起源和演化均有重要意义^[1]。硼是油田水分析中不可缺少的指标,在石油勘探的水化学分析中,常以硼含量的特异为油田勘探提供信息。硼也是压裂液的助剂之一,测定压裂井返排液中硼的含量,可判断压裂液的返排情况,进而确定压裂井油、气产能。

目前测定各种类型样品中硼的方法很多,如分光光度法^[2-4]、荧光光度法^[5]、原子吸收光谱法^[6]、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)^[7]、电感耦合等离子体质谱法^[8-9]等。但是油田水中硼测定方法的文献少,目前分析油田水中的硼是采用SY/T 5523—2006的姜黄素分光光度法^[10],该方法试样前处理冗长,操作繁琐,需无水状态,且需要大量的乙醇,稳定性也不够高。

本文探讨了采用ICP-AES测定油田水中硼的方法,得到了比较准确的分析结果,具有前处理简单、速度快、节省化学试剂、减轻环境污染和劳动强度低等优点,能满足生产分析需要。

1 实验部分

1.1 仪器及工作参数

iCAP6300型等离子体光谱仪(上海赛默飞世尔科技公司),中阶梯光栅,可拆卸石英炬管,三通道蠕动泵,二维阵列(CID)检测器,27.12 MHz 固态发生器,玻璃同心雾化器和旋流雾室。工作参数见表1。

表1 ICP-AES工作参数

Table 1 Working parameters of ICP-AES

工作参数	设定值	工作参数	设定值
射频功率	1150 W	辅助气流量	0.5 L/min
雾化气压力	0.22 MPa	样品提升量	1.5 mL/min
观测高度	15 mm	积分时间	短波 15 s,长波 5 s
冷却气流量	15 L/min		

1.2 标准溶液及主要试剂

硼标准溶液: $\rho(\text{B})=100\text{ mg/L}$ (国家标准物质研究中心研制)。

标准空白溶液:1%(体积分数,下同)的HCl溶液,1%的HNO₃溶液。

HCl和HNO₃均为优级纯。实验用水均为电阻率18.2 MΩ·cm的超纯水。

1.3 实验方法

对于硼含量小于10 mg/L的样品,取50 mL水样,加入约0.5 mL 50%的硝酸酸化至pH小于2,用0.45 μm滤膜过滤,在选定的最佳工作条件下,采用自动扣除背景法直接测定。对于含量高于10 mg/L、黏度大、碱性强的样品,取5 mL水样,稀释20倍,加入约1.0 mL 50%的硝酸酸化至pH小于2,在选定的最佳工作条件下,采用计算机自动扣除背景法测定。

2 结果与讨论

2.1 仪器最佳分析条件的选择

在ICP-AES分析中,影响仪器分析性能的指标主要有高频发射功率、雾化器压力、观测高度等。通过正交实验^[11],对高频发射功率(950 W、1150 W、1350 W)、雾化器压力(0.20 MPa、0.22 MPa、0.24 MPa)和观测高度(12 mm、15 mm、18 mm)进行优化,确定仪器的实验条件,见表2。

表2 仪器条件的试验结果

Table 2 Effect of instrumental conditions on determination results

试验 编号	A 发射功率 /W	B 雾化器压力 /MPa	C 观测高度 /mm	试验结果		
				谱线 强度	背景 强度	线背比
1	1(950)	1(0.20)	1(12)	2683.0	128.67	20.86
2	1(950)	2(0.22)	2(15)	1765.0	71.71	24.62
3	1(950)	3(0.24)	3(18)	963.4	46.16	20.87
4	2(1150)	1(0.20)	3(18)	1185.0	110.22	10.76
5	2(1150)	2(0.22)	1(12)	3788.0	206.47	18.35
6	2(1150)	3(0.24)	2(15)	2623.0	130.00	20.18
7	3(1350)	1(0.20)	2(15)	2727.0	263.65	10.35
8	3(1350)	2(0.22)	3(18)	1810.0	175.58	10.31
9	3(1350)	3(0.24)	1(12)	4836.0	288.34	16.78
10	1150	0.22	15	3381.0	142.47	23.74

具体方法:采用5 mg/L的硼标准溶液,将该溶液引入ICP光源,分别考察在不同高频发射功率、雾化器压力、观测高度实验条件下硼元素谱线强度的变化情况。谱线强度增加能够改善测量精度,对降低检出限有利,但过高的背景对检出限也是不利的。综合考虑谱线强度和背景强度的影响,试验编号为6和10的结果较好,但是考虑到本实验室同时检测其他元素的折中条件,本方法确定实验条件为:发射功率1150 W,雾化器压力0.22 MPa,观测高度15 mm。

2.2 分析线选择和标准曲线

在本实验过程中,根据仪器光谱库,参考有关的文献,选择了3条谱线进行实验,从加标回收率、基

体元素对硼的干扰、各谱线精密度、标准曲线的相关系数以及不同酸对硼的影响等方面进行谱线选择。选取含量较低,黏度小的 3[#]样品进行测定,各波长的加标回收率、精密度、基体对硼的干扰以及标准曲线的相关系数列入表 3,根据表中数据选取硼的分析谱线为 208.959 nm {461}。

根据选定的分析谱线绘制标准曲线,空白采用超纯水、1%的盐酸和 1%的硝酸分别试验,结果显示硼浓度在 0~10 mg/L 范围内线性良好,空白采用 3 种不同的溶液时,其相关系数差别不大,且均满足分析要求。

表 3 分析波长选择

Table 3 The selection of analytical wavelengths

波长 λ/nm	回收率 R/%	RSD/%	基体对硼的干扰	线性相关 系数
208.959	102	0.91	小于 2.7%	0.999996
249.678	92.8	1.16	小于 3%	0.999899
249.773	87.6	1.32	小于 5%	0.999789

2.3 样品取样量和稀释倍数

由于日常分析中本实验室待测的样品大多是硼含量在 10 mg/L 以下的油田水,ICP-AES 测定时,用 50%的硝酸酸化至 pH<2,过滤后可以直接上机测定。但是不同油田水的酸碱性不同,所以用酸量也没有定值,要综合考虑取样量和样品的酸碱性来确定用酸量。经过试验摸索,若样品 pH 值在 8~9 之间时,取样量为 20 mL,需加入 50%的硝酸约 0.2 mL,可使 pH<2。硼的含量大于 10 mg/L 时,将样品稀释 10~20 倍,再用 50%的硝酸酸化至 pH<2,然后上机测定。

2.4 基体酸种类的选择

基体效应的存在是 ICP-AES 中主要干扰类型之一,不同的酸雾化效率和提升量不同,都会影响测定结果,因此必须选择一个适当的酸介质,以消除由于酸介质所带来的基体干扰。任选一油田水样品,分成三等份,分别加入 1%的盐酸、1%的硝酸和不加任何酸,独立连续测定 11 次进行精密度试验,再取同一水样三等份,分别加入适量的硼标准溶液进行加标回收试验,标准曲线的空白溶液采用不同的酸介质,结果见表 4。

从表 4 数据可知,酸介质使用 1%的盐酸或 1%的硝酸时,相关系数、精密度和回收率都好于不加酸介质时,故本方法选用 1%的硝酸作为介质酸。

表 4 酸种类的影响

Table 4 Effect of different acid on determination results

酸种类	相关系数	RSD/%	回收率 R/%
不加酸	0.999992	1.52	83.5
1%的 HCl	0.999996	0.91	95.9
1%的 HNO ₃	0.999997	0.86	102.0

2.5 干扰因素

2.5.1 共存离子的干扰

对油田水中含量较高的 7 种元素分别进行了干扰试验,取不同浓度的 Sr、Ba、Fe、Mg、Ca、K、Na 标准溶液分别加入到 4 mg/L 硼标准溶液中,计算各元素对硼测定信号的影响,以正负信号值不超过 10% 作为判断是否存在干扰的阈值^[12]。结果表明,样品溶液中存在 20 mg/L 的 Sr、Ba、Fe,50 mg/L 的 Mg、Ca,100 mg/L 的 K,200 mg/L 的 Na 时对待测元素的测定没有影响。

2.5.2 其他干扰

ICP-AES 法测定油田水中硼的化学干扰较少,而物理干扰主要来自基体、玻璃容器和背景。基体干扰只要注意基体匹配,即空白、系列标准溶液、样品中酸的浓度保持一致即可消除对硼测定的影响。实验室使用的玻璃器皿绝大多数是含硼的硬质玻璃^[13],为了明确玻璃容器硼的溶出是否对测定结果有影响,取 4 个硼含量不同的样品分别在玻璃瓶和塑料瓶中存放 24 h 后进行测定,结果没有发现明显变化(见表 5),说明油田水样品短时间接触玻璃器皿对结果的影响可以忽略。背景干扰通过选择适当的分析谱线,采用双侧扣背景的方法,在分析样品时采取仪器自动校正背景来消除。

表 5 在不同容器中存放 24 h 样液硼的试验结果

Table 5 Experimental results of boron preserved in different vessels for 24 h

样品编号	$\rho(\text{B})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	
	玻璃容量瓶	塑料瓶
1	4.25	4.31
2	2.68	2.71
3	7.58	7.64
4	8.12	8.07

2.6 方法检出限

在仪器最佳测定条件下,连续测定空白溶液 21 次,以 3 倍的标准偏差所对应的浓度值为检出限,测定检出限为 0.0020 mg/L。

2.7 方法准确度和精密度

任选硼含量范围在 10 mg/L 内的 6 个样品,根据其含量分别加入不同浓度的硼标准溶液进行测定,结果见表 6。方法的加标回收率为 95.3% ~ 102.0%。另分别取这 6 个样品,按 1.3 的实验方法,酸化、过滤后,独立测定 11 次,计算方法精密度(RSD)在 0.43% ~ 0.92% ($n = 11$)。

表 6 方法精密度和准确度

Table 6 Precision and accuracy tests of the method

样品 编号	$\rho(\text{B})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$			回收率 $R/\%$	RSD/%
	原含量	加标量	加标后测定总量		
1	4.246	5.0	9.012	95.3	0.76
2	2.685	2.5	5.186	100.0	0.43
3	3.180	3.0	6.241	102.0	0.91
4	3.475	3.0	6.392	97.2	0.92
5	4.480	5.0	9.251	95.4	0.45
6	1.205	1.0	2.217	101.2	0.70

2.8 与分光光度法的比较

用本方法对 6 个硼含量低于 10 mg/L 油田水样进行试验,测定结果与姜黄素分光光度法进行比较,从表 7 可以看出,两种方法的测定值没有显著差异。

表 7 两种方法测定硼结果比较

Table 7 Comparison of results with two methods

样品编号	$\rho(\text{B})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	
	ICP - AES 法	姜黄素分光光度法
1	4.25	4.26
2	2.69	2.72
3	3.18	3.38
4	3.48	3.35
5	4.48	4.22
6	1.21	1.01

3 结语

本文建立了电感耦合等离子体发射光谱法分析油田水中硼的方法,与分光光度法比较,分析速度快,可以与其他元素同时测定,节省了时间,降低了劳动强度,能满足生产分析需要,对其他类型水中硼的测定有一定的参考价值。但对于痕量和超痕量硼的分析而言,检出限和灵敏度还不够高,需要进一步试验分析条件或采用其他方法测定。

4 参考文献

[1] 史亚利,刘京生,蔡亚岐,牟世芬,温美娟. 离子色谱法测定高氯、高钠油田回注水中的阴、阳离子及有机酸[J]. 色谱,2004,22(6): 646 - 649.

[2] 阚斌. 姜黄素光度法测定硼量国际标准的共同试验[J]. 冶金分析,2002,22(2): 65 - 67.

[3] 褚金芳,陈国华,于灏. 复配微乳增溶增敏分光光度法测定海水中硼的研究[J]. 青岛海洋大学学报,2001,31(5): 769 - 776.

[4] 顾佳丽,张新,王微,徐倩,邢楠楠,邓桂春. 连续浸提 - 分光光度法测定硼泥中不同形态的硼[J]. 分析科学学报,2006,22(5): 555 - 558.

[5] 吴芳英,何国山,黄坚锋,陈卫良. 荧光法测定土壤中硼[J]. 理化检验: 化学分册,1999,35(5): 193 - 194.

[6] 陆建军,龚琦,韦小玲,张树青. 新铜试剂 - 铜(Ⅰ) - 四氟合硼离子缔合萃取 - 火焰原子吸收光谱法间接测定柑橘园土壤中全硼[J]. 分析科学学报,2007,23(3): 315 - 318.

[7] 李冰,马新荣,杨红霞,何红蓼. 封闭酸溶 - 电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定地质样品中硼砷硫[J]. 岩矿测试,2003,22(4): 241 - 247.

[8] 黄光明,窦银萍,张静梅,张培新,高孝礼. 电感耦合等离子体质谱法同时测定地下水中硼溴碘[J]. 岩矿测试,2008,27(1): 25 - 28.

[9] 黄光明,陈微微,闫鲜,高孝礼,薛蒙伟. 稀氨水密闭分解电感耦合等离子体质谱法测定生物样品中的硼[J]. 地质学刊,2010,34(4): 419 - 422.

[10] SY/T 5523—2006,油田水分析方法[S].

[11] 季春红,李建强,黄文杰,包蕊,郭茹,胡俊杰. 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP - AES)测定矿样中痕量金[J]. 光谱学与光谱分析,2010,30(5): 1396 - 1399.

[12] 朱振科,陈建国,金献忠,陈少鸿,葛宣宁,魏丹毅. 可溶性滤膜分离富集 - 电感耦合等离子体原子发射光谱法对水中痕量镉、铜、铅与锌的同时测定[J]. 分析测试学报,2010,29(6): 599 - 602.

[13] 魏玉芝,周伟,李文婧,刘立. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定食品中硼的方法研究[J]. 食品与发酵工业,2006,32(9): 130 - 133.

