

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕИНА НАТРИЯ В МОДЕЛЬНО-МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ВОДАХ С ПОМОЩЬЮ ОТЕЧЕСТВЕННОГО ФЛУОРИМЕТРА "ФЛЮОРАТ 02-3М"

© 2005 Л.А. Онучак, Г.М. Сизоненко, С.Ю. Кудряшов, Ю.И. Арутюнов,
О.В. Дейнега¹

Изучено влияние минерализации, рН водной среды и добавок трассеров (роданида и нитрата калия, карбамида) на интенсивность флуоресценции I флуоресцеина натрия (ФЛ). Обнаружено, что квантовый выход флуоресценции возрастает при переходе от кислой к щелочной среде (рН=9) и увеличении минерализации. Присутствие других трассеров (роданида калия, 4–20 мг/л, нитрата калия, 0,2–2 мг/л, карбамида, 20–100 мг/л) практически не влияет на линейный градуировочный график зависимости $I = f(C)$, полученной для "чистого" ФЛ. Относительная погрешность определения ФЛ в исследованной четырехкомпонентной композиции трассеров не превышает 6%.

Введение

Применение индикаторных методов в нефтедобыче дает возможность установить контроль за распределением фильтрационных потоков в залежах, выявить высокопроницаемые и трещиноватые участки пласта, осуществить контроль за обводнением нефтяных скважин и др. [1]. В качестве индикаторов (трассеров) используют экологически безопасные неорганические и органические водорастворимые соединения, практически не сорбирующиеся на породе и отсутствующие в пластовых водах. Особое значение имеет применение флуоресцентных индикаторов, в частности флуоресцеина натрия, количественное определение которого в пластовых водах добывающих скважин можно проводить при низких пределах обнаружения и весьма селективно. Целью работы являлось изучение влияния минерализации и рН водной среды на интенсивность флуоресценции флуоресцеина натрия.

¹Онучак Людмила Артемовна (onuchak@ssu.samara.ru), Сизоненко Галина Михайловна (sizonenco@ssu.samara.ru), Кудряшов Станислав Юрьевич (kstasu@mail.ru), Арутюнов Юрий Иванович, Дейнега Оксана Владимировна, кафедра общей химии и хромотографии Самарского государственного университета, 443011, Россия, г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1.

Экспериментальная часть

Исходный раствор ФЛ с концентрацией 100 мг/л готовили в день употребления с использованием дистиллированной воды. Рабочие растворы в интервале концентраций ФЛ 0.01–0.20 мг/л получали путем разбавления исходного дистиллированной водой или модельно-минерализованной водой (табл. 1).

Таблица 1

Составы модельно-минерализованных вод

Тип воды	Натрия хлорид, г/л	Калия хлорид, г/л
Слабоминерализованная вода	0.137	0.184
Среднеминерализованная вода	9	2
Сильноминерализованная вода	90	20

Необходимые кислотность или щелочность растворов определяли с помощью добавления (по каплям) концентрированных HCl и NaOH, pH среды контролировали с помощью pH-метра. Полученные растворы фильтровали через бумажный фильтр ФО ФС-17 "Синяя лента". Для изучения влияния других трассеров (роданид калия, карбамид и нитрат калия) на интенсивность флуоресценции ФЛ использовали модельные смеси, содержащие различное количество этих примесей в среднеминерализованной воде (см. табл. 2).

Таблица 2

Составы исследуемых растворов четырехкомпонентной композиции трассеров (основной компонент — флуоресцеин натрия с концентрацией 0.12 мг/л в среднеминерализованной воде)

№ раствора	Добавка	Концентрация добавки, мг/л
1	Роданид калия	20
	Нитрат калия	2
	Карбамид	100
2	Роданид калия	12
	Нитрат калия	1
	Карбамид	60
3	Роданид калия	4
	Нитрат калия	0.2
	Карбамид	20

Интенсивность флуоресценции измеряли сразу после приготовления растворов с использованием флуориметра "Флюорат 02-3М" фирмы "Люмэкс" (Санкт-Петербург). Два оптических фильтра этого прибора обеспечивали возбуждение флуоресценции при $\lambda_I = 475$ нм и его регистрацию при $\lambda = 525$ нм.

Обсуждение результатов

Зависимость интенсивности флуоресценции I от концентрации флуоресцеина натрия C (мг/л) при различных значениях рН и отсутствии в растворе солей, вызывающих жесткость, представлены на рис. 1.

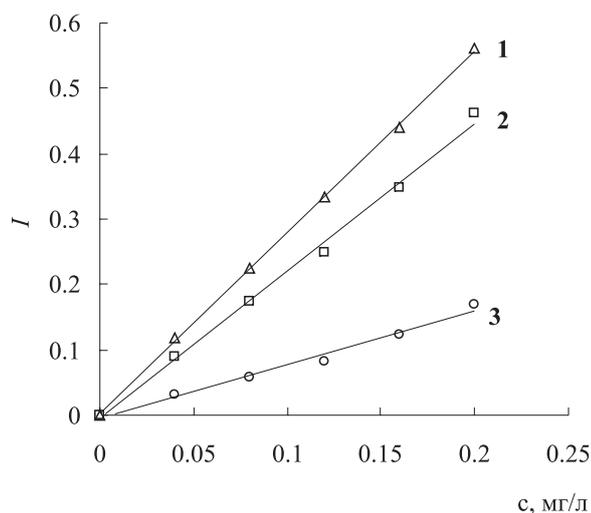


Рис. 1. Зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации флуоресцеина натрия: 1 – рН=9; 2 – рН=7; 3 – рН=5 (среда – дистиллированная вода с добавками NaOH или HCl)

В исследованном диапазоне концентраций (0.01–0.20 мг/л) зависимость $I(c)$ линейна; коэффициенты линейной зависимости a и b и коэффициенты корреляции представлены в табл. 3.

Таблица 3

Коэффициенты зависимости $I = ac + b$ и коэффициенты корреляции R для исследованных систем

Тип воды	a			b			R		
	рН=9	рН=7	рН=5	рН=9	рН=7	рН=5	рН=9	рН=7	рН=5
Дистиллированная	2.767	2.255	0.815	0.003	-0.005	-0.004	0.9997	0.9959	0.9853
Слабоминерализованная	2.866	1.979	0.793	0.001	0.004	-0.002	0.9979	0.9989	0.9965
Среднеминерализованная	2.803	2.841	2.253	0.001	0	0.002	0.9986	0.9995	0.9999
Сильноминерализованная	2.859	2.847	2.667	-0.008	-0.001	0.001	0.9948	0.9998	0.9997

Анализ данных, представленных на рис. 1, показывает, что квантовый выход флуоресценции в кислой среде резко уменьшается, очевидно, вследствие перехода флуоресцеина натрия из сильно поляризуемой диссоциированной формы в недиссоциированную форму.

Так как пластовые воды нефтяных месторождений минерализованы, то изучено влияние степени минерализации водного раствора на интенсивность флуоресценции. Пластовые воды моделировали водными растворами хлоридов натрия и кальция слабой, средней и сильной степени минерализации. Зависимости $I(c)$, полученные с использованием модельно-минерализованной воды, представлены на рис. 2–3.

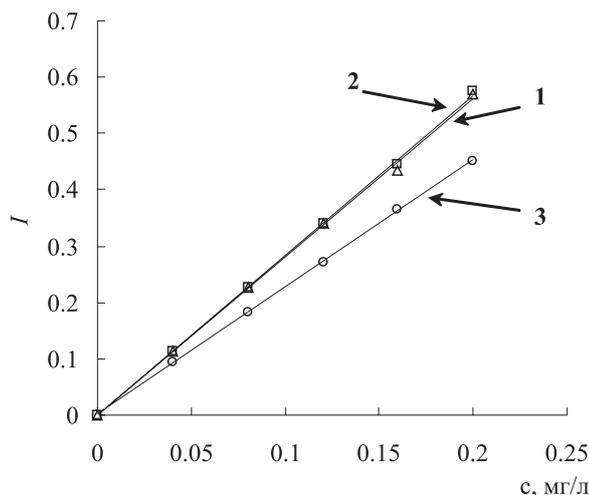


Рис. 2. Зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации флуоресцеина натрия, среднеминерализованная вода: 1 – pH=9; 2 – pH=7; 3 – pH=5

Для использованных вод, так же как и в случае дистиллированной воды, наблюдаются линейные зависимости $I(c)$ в исследованном интервале концентраций флуоресцеина натрия. При использовании слабоминерализованной воды, так же как и в случае дистиллированной воды, квантовый выход флуоресценции ФЛ резко увеличивается при переходе от слабокислой к нейтральной и щелочной среде. Напротив, для растворов, приготовленных с использованием среднеминерализованной (рис. 2) и сильноминерализованной вод (рис. 3), влияние pH среды ослабевает и интенсивность флуоресценции оказывается повышенной при всех исследованных значениях pH. В щелочной среде при pH=9 квантовый выход флуоресценции большого органического аниона (флуоресцеина) максимален, поэтому изменение солевого состава водного растворителя практически не влияет на эту величину, что имеет важное практическое значение при проведении промышленных исследований с его помощью.

Зависимости интенсивности флуоресценции от концентрации флуоресцеина натрия при различном содержании карбамида, роданида калия и нитрата калия в среднеминерализованной воде приведены на рис. 4–6.

Из приведенных на рис. 4–6 градуировочных графиков видно, что при добавлении в растворы флуоресцеина натрия различных количеств карба-

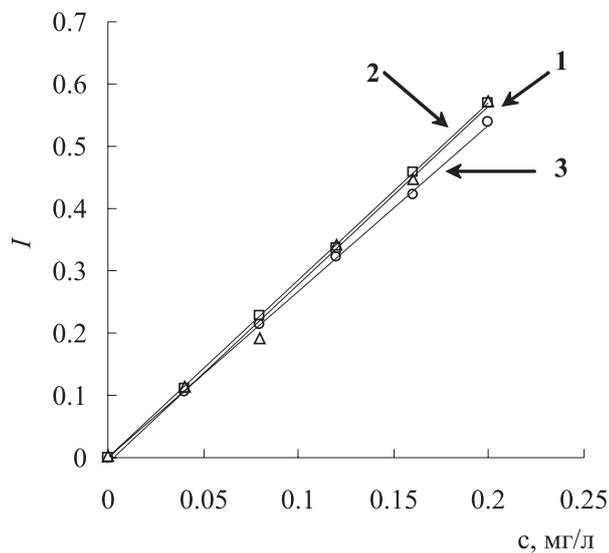


Рис. 3. Зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации флуоресцеина натрия, сильноминерализованная вода: 1 – рН=9; 2 – рН=7; 3 – рН=5

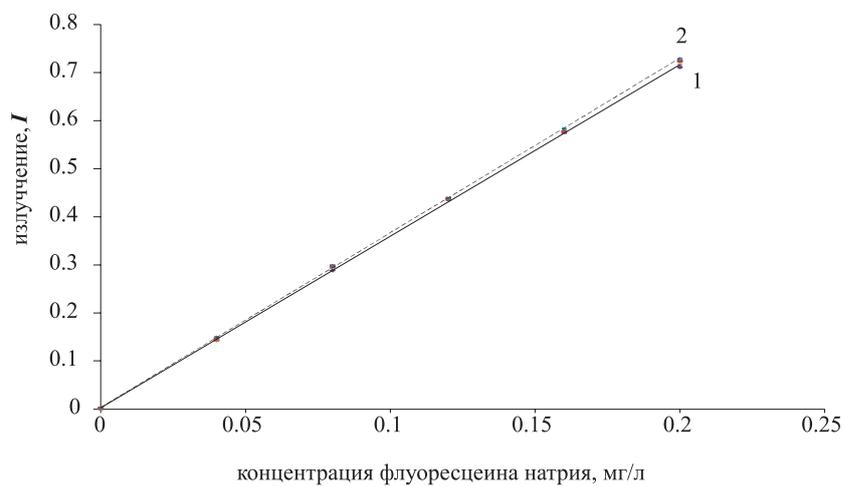


Рис. 4. Зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации флуоресцеина натрия при различном содержании карбамида в среднеминерализованной воде: 1 – флуоресцеин натрия; 2 – флуоресцеин натрия + карбамид (20–100 мг/л)

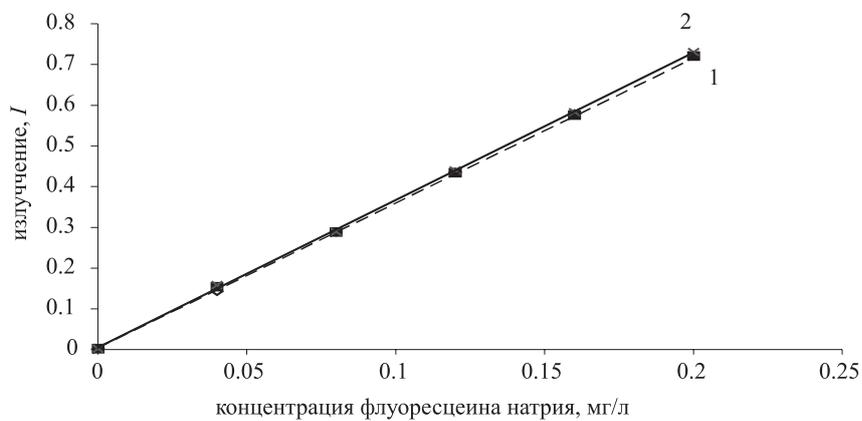


Рис. 5. Зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации флуоресцеина натрия в присутствии роданида калия в среднеминерализованной воде: 1 — флуоресцеин натрия; 2 — флуоресцеин натрия + роданид калия (4–20 мг/л)

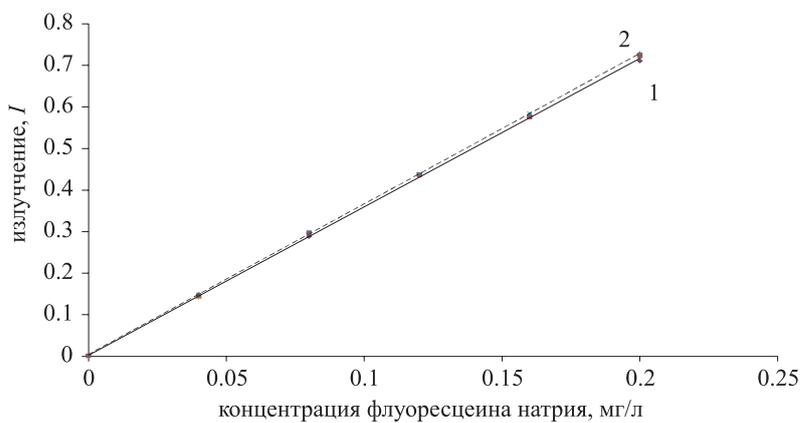


Рис. 6. Зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации флуоресцеина натрия при различном содержании нитрата калия в среднеминерализованной воде: 1 — флуоресцеин натрия; 2 — флуоресцеин натрия + нитрат калия (0.2–2 мг/л)

мида, роданида калия и нитрата калия наклоны линейных зависимостей практически не меняются, что свидетельствует об отсутствии влияния примесей этих трассеров на интенсивность флуоресценции ФЛ в среднеминерализованной воде.

В табл. 4 приведены результаты анализа ФЛ на приборе "Флюорат 02-3М" при значении рН=9 (среднеминерализованная вода) с использованием градуировочной зависимости, полученной для "чистого" ФЛ.

Таблица 4

**Относительная погрешность определения флуоресцеина натрия
в многокомпонентной композиции трассеров
в среднеминерализованной воде**

№ раствора (см. табл. 2)	Введено флуоресцеина натрия, мг/л	Найдено флуоресцеина натрия, мг/л	Относительная погрешность, %
1	0.12	0.112	6
2	0.12	0.112	6
3	0.12	0.115	4

Из табл. 4 видно, что определение флуоресцеина натрия с погрешностью 4–6% в присутствии других трассеров (карбамида, роданида калия и нитрата калия) даже в минерализованных пластовых водах возможно с использованием стандартного градуировочного графика для "чистого" флуоресцеина натрия.

Следует отметить, что при анализе флуоресцеина натрия в реальных пластовых водах необходимо учитывать и сводить до минимума, различными методами пробоподготовки, количество мутных взвесей, флуоресцирующих примесей и примесей, гасящих флуоресценцию.

Авторы благодарят ОАО "Люмэкс" за предоставление для исследований прибора "Флюорат 02-3М".

Литература

- [1] Соколовский Э.В., Соловьев Г.Б., Тренчиков Ю.И. Индикаторные методы изучения нефтегазоносных пластов. М.: Недра, 1986. 158 с.

Поступила в редакцию 28/IV/2005;
в окончательном варианте — 28/IV/2005.

**SODIUM FLUORESCEINE OBSERVATION
IN MODELLING-SALT WATERS BY FLUORIMETER
"FLUORAT 02-3M"**

© 2005 L.A. Onuchak, G.M. Sizonenko, S.Yu. Kudryashov, Yu.I. Arutyunov,
O.V. Deynego²

Mineralization, solution pH and inflorescent tracers (KCNS, KNO_3 , carbamide) effect on fluorescence of sodium fluoresceine are studied. It is found that quantum yield of fluorescence is increasing with pH of solution and increasing of mineralization. Over tracers (KCNS in concentrations 4–20 mg/l, KNO_3 in concentrations 0.2–2 mg/l and carbamide in concentrations 20–100 mg/l) is practically no influences on line graphic $I = f(C)$ obtained for sodium fluoresceine solution in water. Application of indicator methods to oil production allows to check installations for allocation of filtration streams, to reveal highly porous and fissured sections of a layer, to realize the check of water-supply development of oil wells, etc. In the capacity of indicators (tracers) ecologically safe inorganic and organic water-soluble compounds which are practically not sorbed and missing in edge waters are used. The special value has application of fluorescent indicators, in particular sodium fluoresceine which quantitative discovery in edge waters of mining holes can be carried out at low detection limits and rather selectively. The purpose of the work is to study the effect of mineralization and pH an aqueous medium on intensity of sodium fluoresceine fluorescence.

Paper received 28/IV/2005.

Paper accepted 28/IV/2005.

²Onuchak Ludmila Artemovna, (onuchak@ssu.samara.ru), Sizonenko Galina Mikhailovna (sizonenco@ssu.samara.ru), Kudryashov Stanislav Yur'evitch (kstasu@mail.ru), Arutyunov Yuriy Ivanovitch, Deynego Oksana Vladimirovna, Dept. of General Chemistry and Chromatography, Samara State University, Samara, 443011, Russia.