

Extraction-Photometric and Visual-Test Determination of Boron in Underground Local-Water of Oil and Gas Condensate Fields

E.A. Reshetnyak[†], N.N. Nemets[‡], E.A. Shugaj[†], O.S. Chernyshova[§]

[†] V.N. Karazin National University, Svoboda Sq., 4, Kharkiv, 61022, Ukraine; *e-mail: reshetnyak@univer.kharkov.ua;

[‡] Ukraine Research Institute of Nature Gas "UkrNDIgaz", Gimnazicheskaya nab. 20, Kharkiv, 61010, Ukraine;

[§] State Scientific Institution "Institute of Single Crystals", Nauky Ave., 60, Kharkiv, 61001, Ukraine.

Received: February 12, 2018; Accepted: April 23, 2018

DOI: 10.17721/moca.2018.xx-xx

The photometric and visual-test method for boron determination in complex composition natural water, in which the dominant chemical form of boron is boric acid, was described. The determination is based on the chemical conversion boron compounds to tetrafluoroborate at room temperature in the presence of sulfuric acid and sodium fluoride and interaction of tetrafluoroborate ions with brilliant green as the main dye with the following extraction of the obtained associate into benzene. In the sample preparation conditions no less than 95% of borates is converted to tetrafluoroborate. The limit of borates photometric determination according to the calibration curve (in terms of boron) was 0.024 mg/l. The limit of visual testing with the use of the comparison colour scale was 0.026 mg/l. The range of the content under determination was (0.04-1.6) mg/l. The correctness of the definitions was proved by the "added-found" method.

Keywords: boron, underground water, tetrafluoroborate, brilliant green, extraction, benzene, photometry, visual colourimetry

Экстракционно-фотометрическое и визуально-тестовое определение бора в подземных попутно-пластовых водах Нефтегазоконденсатных месторождений

E.A. Решетняк[†], Н.Н. Немец[‡], Е.А. Шугай[†], О.С. Чернышева[§]

[†] Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, 4, пл. Свободы, Харьков, Украина, 61022; reshetnyak@univer.kharkov.ua

[‡] Украинский НИИ Природных газов "УкрНИИГаз", 20, Гимназическая наб., Харьков, Украина, 61010.

[§] Государственное научное учреждение «Научно-технический комплекс «Институт монокристаллов» НАН Украины, 60, пр. Науки, Харьков, Украина, 61001.

Поступила: 12 февраля 2018 г; Принята: 23 апреля 2018 г

DOI: 10.17721/moca.2018.xx-xx

Описан способ фотометрического и визуально-тестового определения бора в природных водах сложного состава, в которых преобладающей химической формой бора является борная кислота. Определение основано на химическом превращении соединений бора в тетрафторборат при комнатной температуре в присутствии серной кислоты и фторида натрия, взаимодействии тетрафторборат-ионов с основным красителем бриллиантовым зеленым с последующей экстракцией образующегося ассоциата в бензол. В условиях пробоподготовки обеспечивается не менее чем 95%-ное превращение боратов в тетрафторборат. Предел фотометрического определения боратов по градуировочному графику (в пересчете на бор) составил 0.024 мг/л, предел визуального тестирования с использованием цветовой шкалы сравнения — 0.026 мг/л; диапазон определяемого содержания — (0.04-1.6) мг/л. Правильность определений доказана методом "введено-найдено".

Ключевые слова: бор, подземные воды, тетрафторборат, бриллиантовый зеленый, экстракция, бензол, фотометрия, визуальная колориметрия

При поиске и разведке нефтегазовых месторождений обязательно проводится химический анализ попутно-пластовых подземных вод. Ценные данные для поиска дают как общий характер минерализации воды, так и сведения о

содержании отдельных специфических компонентов, к которым относят бор. В процессе термической дегидратации минералов, залегающих на глубине более 4 км, происходит выделение так называемых "возрожденных вод".

Бор и другие элементы, которые раньше входили в решетку составляющих породы минералов, переходят в растворенную форму. Одновременно с этими превращениями происходит более глубокое изменение рассеянной органики, в результате которого генерируются углеводороды, CO_2 , H_2O . Поэтому сведения о концентрации бора и других микроэлементов в попутно-пластовых водах дают возможность определить пути миграции и аккумуляции нефтегазовых флюидов [1]. Подземные воды восточной части Днепровско-Донецкого водонапорного бассейна относят к сульфатно-гидрокарбонатному типу с высокой минерализацией, $\text{pH} \sim 5-6$. В этих условиях преобладающей химической формой бора является борная кислота, содержание которой может достигать более 120 мг/л (в пересчете на бор, более 30 мг/л) [2, 3].

Существует довольно много способов прямого определения боратов, однако титрование щелочью в присутствии маннита не рекомендуется для определения малых содержаний бора [4]; ионохроматографический метод с использованием дополнительной проявительной колонки [5] требует дорогостоящего оборудования. Рекомендованный международными стандартами фотометрический метод с азометином Н [6-8], не уступающий по точности и прецизионности методу ICP-АЭС [9], достаточно длителен (реакция идет в течение 1.5-2 ч); образующийся в этих условиях комплекс красителя с боратом окрашен в желтый цвет, это может вызвать осложнения при визуальном тестировании природных вод, имеющих собственный светло-коричневый цвет. Окрашенные соединения борной кислоты с куркумином, кармином и оксиантрахинонами [10-13] образуются в среде концентрированной серной кислоты, что осложняет процедуру анализа.

Методы косвенного определения бора основаны на предварительном химическом превращении его в тетрафторборат. Содержание тетрафторбората определяют, например, ионометрически с использованием коммерческих или изготовленных лабораторным способом BF_4^- -селективных электродов [14, 15]. Более 50 лет в качестве аналитической формы используют окрашенные ассоциаты анионов BF_4^- с катионами различных основных красителей: метилового фиолетового, кристаллического фиолетового, бриллиантового зеленого, малахитового зеленого, азура С, родамина С, виктория голубого 4Р и др. Ассоциаты экстрагируют в инертный растворитель, например, в бензол, толуол, бутилацетат; экстракт фотометрируют [16-19]. Для определения бора в минеральных водах применили диспергирующую жидкость-жидкостную микроэкстракцию ионной пары BF_4^- с астрафоксином в смесь трех растворителей (амилацетат-тетрахлорметан-ацетонитрил)

с последующим спектрофотометрическим УФ-детектированием [20]. В выбранных условиях сам краситель и большинство ионных примесей практически не экстрагируются, что повышает селективность определения бора в водах сложного состава [19].

Бораты обычно переводят в тетрафторборат действием HF или NH_4F в сернокислой среде. Скорость образования ионов BF_4^- увеличивается с уменьшением pH и повышением температуры; так, при комнатной температуре и $\text{pH} 3$ процесс длится 18 ч, в растворе 2 моль/л H_2SO_4 реакция заканчивается за 30 мин, при нагревании раствора — за 5 мин [10]. Было установлено, что взаимодействие красителя с анионом BF_4^- не зависит от выбранного способа пробоподготовки [16]. С помощью ультразвука авторам работы [20] удалось сократить время превращения бора в анион тетрафторбората в среде 0.9 моль/л H_2SO_4 до 10 мин.

В данной работе показана возможность применения метода косвенного фотометрического и визуально-тестового определения бора в виде ассоциата ионов BF_4^- с бриллиантовым зеленым (БЗ) в высокоминерализованных попутно-пластовых подземных водах нефтегазоконденсатных месторождений.

Материалы и методики исследований

Исходные растворы солей NaBF_4 (0.5 моль/л), NaF (1 моль/л), $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (0.05 моль/л) готовили растворением в воде соответствующих навесок реактивов квалификации х.ч.; 40%-ый раствор уротропина готовили из препарата квалификации ч.д.а. Индикатор бриллиантовый зеленый (ч.д.а., г. Шостка) применяли без дополнительной очистки, из него готовили исходный раствор с массовой долей реагента 0.5%. Точную концентрацию бора в растворе $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ устанавливали по результатам титрования раствором HCl с индикатором бромкрезоловым зеленым.

Для приготовления градуировочных растворов и цветовой шкалы в мерные колбы вместимостью 25 мл вносили аликвоты исходного раствора NaBF_4 , 5 мл смеси H_2SO_4 с уротропином ($\text{pH} \sim 3$) и доводили до метки дистиллированной водой. В пробирки с шлифованными пробками вместимостью 30 мл вносили по 10 мл приготовленных растворов, 0.5 мл раствора бриллиантового зеленого и 5 мл бензола. Содержимое пробирок встряхивали в течение 1 мин, после расслоения жидкостей и исчезновения мути (через 1-2 мин) прозрачные бензольные экстракты отделяли и фотометрировали либо переносили в сухие пробирки для приготовления цветовой шкалы. Параллельно вели холостой опыт со всеми реактивами, но без NaBF_4 ; полученный экстракт использовали в качестве раствора сравнения.

Образцы проб подземной воды готовили к

анализу следующим образом: к 50 мл пробы воды добавляли 10 мл раствора 2 моль/л серной кислоты, перемешивали, образующийся белый осадок сульфатов кальция и магния отфильтровывали, фильтрат собирали в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводили до метки дистиллированной водой. 25 мл полученного раствора переносили в мерную колбу вместимостью 50 мл, доводили до метки раствором NaF и оставляли на 30 мин при комнатной температуре. Отбирали 10 мл полученного раствора в мерную колбу вместимостью 25 мл, добавляли 0.05 мл раствора бриллиантового зеленого и нейтрализовали кислоту раствором уротропина до перехода желтого окрашивания индикатора в сине-зеленое (рН~3), нейтрализованный раствор доводили до метки дистиллированной водой. В полученном растворе концентрация бора становилась в 10 раз меньше по сравнению с исходной пробой. В пробирку с шлифованной пробкой вместимостью 30 мл вносили 10 мл приготовленного раствора и далее поступали так, как описано выше для случая приготовления градуировочных растворов. Бензольный экстракт фотометрировали или переносили в сухую пробирку и сопоставляли бирюзовый цвет экстракта с цветовой шкалой, которую готовили перед проведением анализа.

Для контроля степени химического превращения борат-ионов в тетрафторборат в выбранных условиях аликвоту раствора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ с известной массовой концентрацией бора вносили в мерную колбу вместимостью 25 мл, добавляли 2.5 мл раствора 2 моль/л H_2SO_4 , доводили до метки раствором NaF, перемешивали и оставляли на 30 мин при комнатной температуре. Отбирали 10 мл полученного раствора в мерную колбу вместимостью 25 мл, добавляли 0.05 мл раствора БЗ и далее поступали также, как и с пробой природной воды.

Светопоглощение окрашенных экстрактов измеряли относительно холостого раствора на фотоколориметре КФК-3, используя кюветы с толщиной поглощающего слоя 0.5 см. Строили градуировочный график в координатах: светопоглощение – концентрация бора (мг/л) в растворах перед экстракцией.

Цветовую шкалу готовили с коэффициентом геометрической прогрессии, равным двум, т.е. последующая концентрация на шкале была в два раза больше предыдущей. Пробирки с окрашенными бензольными экстрактами размещали в штативе в порядке возрастания концентрации ассоциата, здесь же размещали пробирку с холостым раствором. При визуальном тестировании наблюдения проводили при боковом дневном рассеянном освещении (500-600 лк), “на просвет”, на фоне белого листа бумаги, расположенного под углом 45° к падающему свету (согласно рекомендациям [21]);

глаза наблюдателей находились от штатива с пробирками на расстоянии 30-40 см.

Оценку предела визуального определения бора с использованием цветовой шкалы (c_{lim}) проводили согласно [22, 23]. Вблизи ориентировочного значения c_{lim} , в узком диапазоне концентраций бора готовили цветовую шкалу из трех бензольных экстрактов, включая холостой, и готовили контрольный тест-образец (экстракт), отвечающий раствору с заданной концентрацией бора ($c_{\text{зад}}$), эта концентрация отличалась от значений концентраций на шкале. Пятнадцать независимых наблюдателей оценивали содержание бора в контрольном экстракте, при этом можно было выбрать один из трех вариантов ответа: концентрация бора соответствует верхнему, нижнему или среднему значению диапазона шкалы. Эксперимент повторили трижды. Из 45 результатов определения вычислили стандартное отклонение искомой концентрации, за окончательную оценку предела определения приняли утроенное значение стандартного отклонения: $c_{\text{lim}} = 3s_c$.

Результаты и их обсуждение

Согласно выше описанным методикам, превращение в тетрафторборат-ионы химических форм бора, из которых преобладающей формой в подземных попутно-пластовых водах является борная кислота, мы проводили при рН 0.7, ассоциат анионов BF_4^- с катионом бриллиантового зеленого экстрагировали в бензол при рН 3. Максимум полосы поглощения ассоциата в бензольном экстракте соответствовал 610 нм (что согласуется с литературными данными), эта длина волны была выбрана для дальнейшего фотометрирования экстрактов.

Данные табл.1 демонстрируют результаты проверки полноты химического превращения боратов в тетрафторборат в выбранных условиях. Сопоставление интенсивности светопоглощения ассоциатов в бензольных экстрактах, полученных из раствора NaBF_4 и из раствора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, в которых массовая концентрация бора была одинаковой, подтверждает, что предлагаемый способ определения бора обеспечивает не менее чем 95%-ное химическое превращение.

Исследования показали, что при ярком солнечном освещении интенсивность цвета бензольных экстрактов снижалась на 10% в течение часа. В случае хранения экстрактов при дневном рассеянном освещении их устойчивость повышалась, значение светопоглощения ассоциатов не менялось более трех часов. Холостой раствор был окрашен в бледно-голубой цвет, видимо из-за экстрагирования малопрочных ассоциатов катиона красителя БЗ с анионом HSO_4^- .

Таблица 1. Результаты проверки полноты химического превращения боратов в ионы BF_4^- .

с(В), мг/л	Светопоглощение ассоциата в бензольном экстракте, А		Степень превращения, А(из $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$) / А(из BF_4^-), %
	из $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$	из BF_4^-	
0.3	0.360	0.381	95
0.5	0.617	0.630	98
0.6	0.729	0.760	96

Градуировочная зависимость при спектрофотометрическом определении сохраняла линейность в диапазоне массовых концентраций бора в растворе перед экстракцией 0.04–1.0 мг/л и описывалась уравнением: $A = (1.265 \pm 0.017) c$, с коэффициентом корреляции $R^2=0.998$ (при $n=9$ и $P=0.95$ свободный член уравнения оказался статистическим нулем). Предел определения, оцененный по градуировочному графику, согласно рекомендациям [24], составил: $c_{\text{lim}}=0.024$ мг/л.

Для оценки предела визуального определения бора приготовили цветовую шкалу сравнения, соответствующую содержанию бора в растворе: 0, 0.03 и 0.06 мг/л, и контрольный образец, отвечающий $c_{\text{зад.}}=0.04$ мг/л. В табл. 2 приведены

результаты определений, вычисленные значения стандартного отклонения искомой концентрации и предела — $c_{\text{lim}}=0.026$ мг/л.

Таблица 2. Результаты экспериментальной оценки предела визуального определения бора с использованием цветовой шкалы.

Введено бора, $c_{\text{зад.}}=0.040$ мг/л	Найдено бора с использованием цветовой шкалы, мг/л (n=45)		
	0.030	0.045	0.060
Число определений	21	22	2
$s_c = 8.8 \cdot 10^{-3}$ мг/л; $c_{\text{lim}} = 3s_c = 0.026$ мг/л			

В качестве объектов анализа были выбраны пробы подземной попутно-пластовой воды газоконденсатных месторождений Харьковской области, которые отбирали на разной глубине. Методом газовой хроматографии ранее было установлено, что массовая концентрация растворимых углеводов $\text{C}_{10}\text{-C}_{27}$ в таких водах не превышает 15-20 мг/л. Результаты спектрофотометрического и тестового определений бора в пробах подземной воды приведены в табл. 3.

Таблица 3. Результаты определения бора в пробах подземной попутно-пластовой воды газоконденсатных месторождений Харьковской области.

Скважина, (глубина отбора, м)	Введено	с(В), мг/л			
		Найдено			
		Фотометрия (n=3, P=0,95)		Тест-определение (n=9)	
		с(В), мг/л	s_r , %	с(В), мг/л	Диапазон разброса результатов определений
Вишневская (2500)	0	3.7 ± 0.4	4.3	4	3 – 6
	4.00	7.8 ± 0.9	4.6	8	6 – 12
Дробышевская (2300)	0	6.1 ± 0.4	2.6	5.5	4 – 8
	6.08*	12.2 ± 0.7	2.3	14	8 – 16
Ливенская (1950)	0	6.8 ± 0.5	2.9	8	6 – 12
	7.00*	13.8 ± 0.9	2.6	12	8 – 16

* пробу воды с введенной добавкой дополнительно разбавляли в два раза.

При визуальной оценке содержания бора пользовались цветовой шкалой, соответствующей с(В), мг/л: 0, 0.05, 0.10, 0.20, 0.40, 0.80 и 1.6. Из каждых девяти результатов тестирования в таблице указаны средние значения концентраций и диапазоны разброса результатов тест-определений (аналог доверительного интервала), которые были ограничены либо реперными точками шкалы, либо средними значениями соседних интервалов на шкале [25].

Правильность определений содержания бора

двумя методами доказали методом «введено-найденно» (табл.3). Уровень прецизионности в условиях сходимости результатов фотометрического определения бора составил менее 5%. Мешающее влияние иного состава проб подземной воды не превысило погрешности измерений. Время, необходимое для проведения одного анализа с визуальным тестированием (не считая времени приготовления исходных растворов), составило около двух часов.

Заключение

Представленные в статье результаты показывают, что в условиях ускоренного химического превращения боратов в тетрафторборат-ионы потери не превышают 5%; выбранная химическая реакция взаимодействия ионов BF_4^- с катионным красителем бриллиантовым зеленым с последующей экстракцией ассоциата в бензол может быть использована для фотометрического и визуально-тестового определения бора в пробах высокоминерализованных подземных попутно-пластовых вод. Установлены метрологические характеристики методик: предел определения, диапазон определяемого содержания, прецизионность. Методом «введено-найденно» доказана правильность определений бора в пробах воды согласно разработанной методике.

Литература

1. Крайнов С.Р., Швец В.М. Основы геохимии подземных вод. М.: Недра, 1980. С. 285.
2. Суярко В.Г. Геохимия подземных вод восточной части Днепровско-Донецкого авлакогена. Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2004. С. 296.
3. Schlesinger W.H., Vengosh A. Global boron cycle in the Anthropocene. *Global Biogeochemical Cycles*. 2016, 30(2), 219-230.
4. Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод. М.: Недра, 1970. С. 488.
5. Колотилина Н.К., Долгонос А.М. Ионно-хроматографический метод определения боратов и сульфидов с использованием проявительной колонки. *Журн. аналит. химии*. 2005, 60(8), 832-836.
6. ISO 9390:1990. Water quality. Determination of borate. Spectrometric method using azomethine-H.
7. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник. М.: НПО «Альтернатива», 1995. С. 624.
8. Carrero P., Malave A, Rojas E., Rondon C., Petit de Peña Y., Burgera J.L., Burgera M. On-line generation and hydrolysis of methyl borate for the spectrophotometric determination of boron in soil and plants with azomethine-H. *Talanta*. 2005, 502, 101-109.
9. Palma P., Calderón R., Godoy M., Rubio M.A. Comparative study of two analytical methods to the determination of boron in leachate samples from sanitary landfills and groundwater for routine analysis and feasible on-site environmental monitoring. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2016, 96(7), 627-635.
10. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ. Методы определения неметаллов. М.: Химия, 1974. С. 360.
11. Thangavel S, Dhavile S.M., Dash K., Chaurasia S.C. Spectrophotometric determination of boron in complex matrices by isothermal distillation of borate ester into curcumin. *Anal. Chim. Acta*. 2004, 502(2), 265-270.
12. Floquet C.F., Sieben V.J., MacKay B.A., Mostowfi F. Determination of boron in produced water using the carminic acid assay. *Talanta*. 2016, 150, 240-252.
13. Floquet C.F., Sieben V.J., MacKay B.A., Mostowfi F. Determination of boron concentration in oilfield water with a microfluidic ion exchange resin instrument. *Talanta*. 2016, 154, 304-311.
14. Студеняк Я.И., Фершал М.Ф., Кушнир Л.М. Тетрафторборатселективный электрод на основе 2-(N-этилкарбазол-3)-этил-1,3,3-триметил-3H-индолю. *Методы и объекты хим. анализа*. 2011, 6(1), 16-22.
15. Studenyak Y., Fershal M., Kushnir L., Gomonai A.V. Tetrafluoroborate selective electrodes on the basis of cations with delocalized charge. *Electroanalysis*. 2012, 24(7), 1621-1629.
16. Бабко А.К., Марченко П.В. Фотометрическое определение бора в стали с бриллиантовым зеленым. *Заводская лаборатория*. 1960, 26(11), 1202-1206.
17. Пилипенко А.Т., Тананайко М.М. Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии. М.: Химия, 1983. С. 224.
18. Блюм И.А. Экстракционно-фотометрические методы анализа с применением основных красителей. М.: Наука, 1970. С. 219.
19. Balogh I.S., Andruch V., Kádár M., Billes F., Posta J., Szabová E. A simple method of boron determination in mineral waters using Victoria blue 4R. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2009, 89(6), 449-459.
20. Rusnáková L., Andruch V., Balogh I.S., Škrliková J. A dispersive liquid-liquid microextraction procedure for determination of boron in water after ultrasound-assisted conversion to tetrafluoroborate. *Talanta*. 2011, 85(1), 541-545.
21. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ. Общие сведения и аппаратура. М.: Химия, 1968. С. 388.
22. Решетняк Е.А., Никитина Н.А., Холин Ю.В., Светлова Н.В., Островская В.М. О достоверной оценке метрологических характеристик тестового анализа. *Вестник ХНУ, Серия Химия*. 596. Вып. 10(33). 2003, 90-98.
23. Островская В.М., Решетняк Е.А., Никитина Н.А., Пантелеймонов А.В., Холин Ю.В. Тест-метод определения суммы металлов реактивной индикаторной бумагой и его метрологические характеристики. *Журн. аналит. хим.* 2004, 59(10), 1101-1108.
24. Lloyd A. Currie. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities. *Pures Appl. Chem.* 1995, 67(10), 1699-1723.
25. Решетняк Е.А., Холин Ю.В., Шевченко В.Н. Построение цветовых шкал для визуальной колориметрии. Представление результатов анализа. *Методы и объекты хим. анализа*. 2011, 6(4), 188-197.