

基于 LIBS 技术分析钻井液中金属元素的可行性

董丽丽¹, 修俊山^{2*}, 李季远², 林杉²

¹ 山东理工大学化学化工学院, 山东 淄博 255049;

² 山东理工大学物理与光电工程学院, 山东 淄博 255049

摘要 钻井液具有携带岩屑、平衡压力等重大作用,为调整其性能,需要对其中的离子进行连续探测。利用激光诱导击穿光谱(LIBS)技术对钻井液中的金属元素进行了初步研究,对钻井液中存在的 Ca、Na、Mg、K 元素进行了 LIBS 分析,获得了这 4 种元素的最佳探测条件。结果表明:Ca 元素的采集延时为 400 ns,采集门宽为 1000 ns;Na 元素的采集延时为 500 ns,采集门宽为 1500 ns;Mg 元素的采集延时为 500 ns,采集门宽为 1500 ns;K 元素的采集延时为 500 ns,采集门宽为 1000 ns。这说明采用 LIBS 技术探测钻井液中的金属元素是可行的。实验光路的搭建、实验参数的确定以及其他影响因素的讨论,都会为将来 LIBS 技术在钻井液分析中的应用提供有价值的参考。

关键词 光谱学;激光诱导击穿光谱;钻井液;金属元素

中图分类号 O657.3

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP55.033001

Feasibility Analysis of Metal Elements in Drilling Fluid Based on Laser Induced Breakdown Spectroscopy

Dong Lili¹, Xiu Junshan², Li Jiyuan², Lin Shan²

¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University of Technology,
Zibo, Shandong 255049, China;

² School of Physics and Optoelectronic Engineering, Shandong University of Technology,
Zibo, Shandong 255049, China

Abstract Drilling fluid has important functions of carrying debris and balancing pressure. In order to adjust its performance, we need to continuously detect the ions in the drilling fluid. The laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) technology is adopted to detect metal elements in drilling fluid. From the LIBS analysis of Ca, Na, Mg and K elements in drilling fluid, the optimal detection condition is obtained. The results show that the delay is 400 ns for Ca element, 500 ns for Na, Mg, and K elements. The gate width is 1000 ns for Ca and K elements, and 1500 ns for Na and Mg elements. The application of LIBS on detection of metal elements in drilling fluid is feasible. The establishment of experimental setup, the determination of detection parameters, and other influence factors, can provide valuable reference for further research of LIBS on analysis of drilling fluid.

Key words spectroscopy; laser induced breakdown spectroscopy; drilling fluid; metal elements

OCIS codes 300.6365; 300.6360; 300.6500

1 引言

钻井液是钻探过程中孔内使用的循环冲洗介质,是由黏土、水和一些无机或有机化学处理剂搅拌而成的悬浮液与胶体溶液的混合物,被称作钻孔冲洗液,也称作钻井的“血液”。它除了能带动涡轮、冷

却钻具外,还能携带岩屑,保护井壁,平衡地层压力,防止井喷、井漏,以及保护油气层^[1]。随着世界石油工业的发展,钻井技术对钻井液在效率、成本、性能、适用性以及环保性等方面提出了更高、更新的要求,所以开发、调配优质的钻井液已成为世界各钻井公司的关键任务之一。钻井液中离子种类和浓度的连

收稿日期: 2017-08-07; 收到修改稿日期: 2017-09-27

基金项目: 国家自然科学基金(11704228)、山东省自然科学基金(ZR2016AQ22)

作者简介: 董丽丽(1986—),女,硕士,实验师,主要从事激光光谱探测方面的研究。E-mail: lilidong0205@163.com

* 通信联系人。E-mail: xiujunshan@126.com

续检测有助于专业人员对钻井液性能的调整,同时也有助于地质专家对可溶性矿物性质、地层水类型以及油水界面位置的及时判断^[1-5]。

激光诱导击穿光谱(LIBS)技术是通过高功率脉冲激光与物质相互作用,诱导激发产生瞬态等离子体,对等离子体的发射光谱进行研究,以达到对样品定性和定量分析的一种光谱技术^[6]。作为一种原位、实时、连续、无接触的检测技术,LIBS技术的最大优势在于不需要对样品进行复杂的预处理,检测速度快,并可对多组分进行同时探测。LIBS技术自20世纪60年代被提出后,已在多个领域广泛应用,如土壤、矿物、钢铁冶炼、炉渣分析、污水检测等^[6]。LIBS检测技术具有显著的特点和广阔的应用前景,一直是国内外相关领域的研究热点^[7-9]。钻井液的检测需要发展快捷、原位、多成分检测的新方法,所以将具有实时在线这一巨大优势的LIBS技术应用于钻井液元素的分析,是十分有意义的尝试。

在LIBS技术检测液体样品时,由于受液体压力、吸收、波动、溅射等不利因素的影响,液体诱导激发的等离子体寿命缩短,使LIBS谱线信号强度减小且不稳定,导致检测灵敏度降低。此外,钻井液浑浊不透明,激光脉冲难以聚焦在液体内部,因此利用LIBS技术对钻井液样品进行检测时,需采用激光脉冲由上而下聚焦在钻井液表面的方式,这种针对液体样品检测的聚焦方式在检测水溶液样品时已得到验证,可以减小液体内部压力、吸收等对等离子体的影响,减小液体样品波动、溅射对重复率的影响^[10-11]。

近年来,本课题组也在从事应用LIBS技术对水中重金属元素进行分析检测的研究^[12-13],利用滤纸基底吸取水溶液,将液体样品的检测转化为固体检测,大大提高了检测灵敏度。本课题组将LIBS技术应用到钻井液样品的检测上,搭建了一套用于钻井液中金属元素分析的实验系统,分析了该系统能探测到的钻井液中的元素种类以及如何优化实验参数以获得良好的光谱信号,最后探讨了LIBS技术用于钻井液分析的可行性。

2 实验部分

2.1 实验装置

实验装置如图1所示,一束频率为10 Hz、脉宽为10 ns、基频为1064 nm的激光脉冲(Brilliant B, Quantel)通过全反镜反射,透镜L1(焦距 $f=75$ mm)以45°的倾斜角度将激光脉冲聚焦在钻井液样品表面,诱导产生等离子体,其激发辐射由双透

镜L2($f=50$ mm)和L3($f=50$ mm)收集耦合到光纤,并传输到光谱仪(Spectra Pro 2500i, Acton)进行分光处理,最终光谱信号通过由激光器Q-Switch触发的ICCD探测,通过计算机呈现出光谱信息。为了减小液体表面溅射和波纹对激发信号的影响,激光脉冲能量为10 mJ。

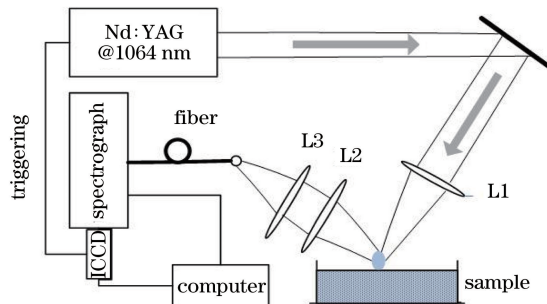


图1 LIBS实验装置示意图

Fig. 1 Schematic of the experimental setup

2.2 样品处理

为了探讨LIBS技术在钻井现场应用的可行性,没有对钻井液进行任何预处理,直接将现场采集的钻井液置于玻璃器皿中进行探测实验。由于钻井液浑浊不透明,故将激光脉冲从上方倾斜聚焦在样品表面,击穿点选取在液面,距离透镜75 mm。

3 结果与讨论

3.1 测量重复率

为了获得高重复率的实验结果,对等离子体信号的稳定性进行了测量。将单脉冲聚焦在钻井液表面产生单个等离子体,重复10次,得到的等离子体辐射中金属元素Na的信号光谱强度分布如图2所示,10次重复测量的相对标准偏差为3.47%,较好地反映了单次重复测量信号的稳定性。为了获得更

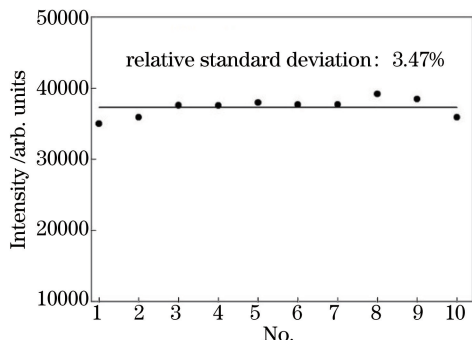


图2 相同实验条件下10次重复测量的等离子体辐射中Na元素的信号强度分布

Fig. 2 Signal intensity distribution of Na in ten measurements of plasma emission under the same experimental condition

高的信号强度和信背比,实验中采用 10 个激光脉冲进行单次击穿,在 ICCD 芯片上积分获得光谱图。

3.2 钻井液中金属元素的 LIBS 光谱

作为 LIBS 技术在钻井液探测应用上的初步研究,这里主要考虑如何搭建系统才能探测到钻井行业关心的元素,如 K、Ca、Na、Mg。在实验中,通过改变实验参数、调整实验装置等一系列方法,对钻井液中的金属元素进行了 LIBS 分析。

图 3 为钻井液中含有的一些金属元素的 LIBS 光谱图。从图 3 中可知,探测到的金属元素有 Ca、Na、Al、Mg、K 和 Si,谱线既有原子线也有离子线。

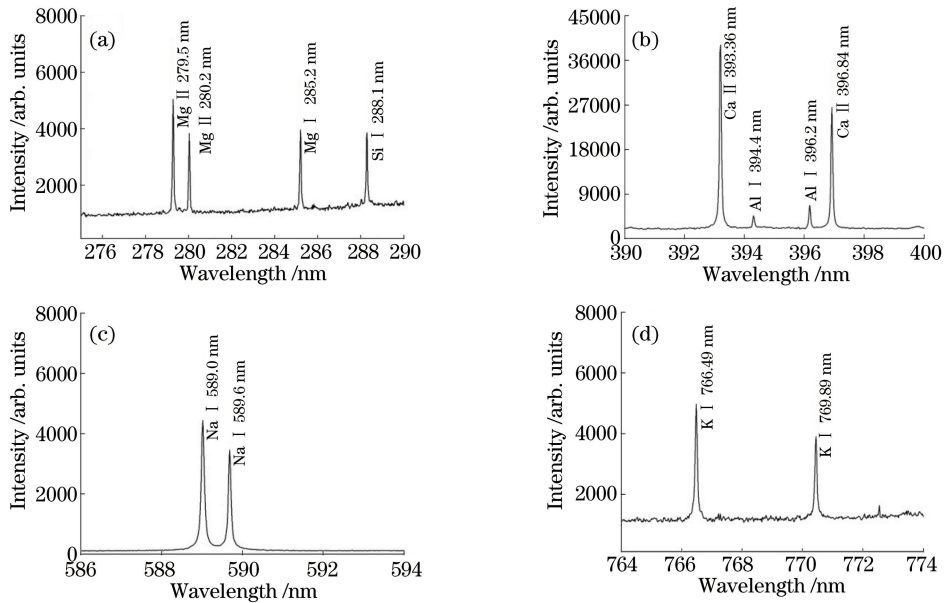


图 3 钻井液中金属元素的 LIBS 光谱。(a) Mg 和 Si;(b) Ca 和 Al;(c) Na;(d) K

Fig. 3 LIBS spectra of metal elements in drilling fluid. (a) Mg and Si; (b) Ca and Al; (c) Na; (d) K

3.3 激光诱导时间分辨光谱特性

为了获得每种元素辐射的最佳探测参数,利用激光诱导时间分辨光谱对每种元素进行分析。以 Ca 和 Na 元素为例展示了它们的辐射光谱时间分辨特性,根据同样的实验流程,最终获得了 Ca、Na、Mg 和 K 元素的最佳探测条件。

图 4 为 Ca 和 Na 元素的时间分辨光谱图,实验选用的激光脉冲能量为 10 mJ,ICCD 采样门宽为 100 ns,增益为 0,采样延时以步长为 100 ns 从 300 ns 到 3000 ns 扫描采集信号。从图 4 中可以直观地看出等离子体辐射形成初期主要是以韧致辐射为主,连续背景较强,导致初始的信背比很低。随着延时增加,背景信号减弱,等离子体逐渐冷却,信号强度降低。为了获得最佳的探测延时、门宽及探测增益等实验参数,对元素的信号强度和信背比的演

以谱线信号的强度表征元素的含量,故而可以认为该钻井液样品中 Ca、Na、Mg、K 的含量较高,而 Al 和 Si 的含量相对较低,这与实际情况相符。钻井液对地下的可溶性岩盐具有一定溶解作用,而岩盐中含量最多的金属元素就是 Ca、Na、Mg、K。探测井下钻井液中这些金属离子的浓度有很重要的作用,比如可以通过控制钙离子浓度以适应不同的地层,防止页岩垮塌、井眼扩大和地层损害,这也是钻井行业对钻井液中 Ca、Na、Mg、K 等元素非常关心和重视的原因。基于此,下面重点对 Ca、Na、Mg、K 元素的光谱进行研究。

化特性进行分析。

图 5 为 Ca II 393.36 nm 和 Ca II 396.84 nm 谱线的辐射强度和信背比的演化特性,图中的谱线强度为去背景后的峰值强度。因为开始时背景衰减的速率大于信号的衰减速率,所以信背比会增大,如图 5(b) 所示;随着延时的继续,背景的衰减逐渐趋于平缓,但信号继续衰减,且速率大于背景的衰减速率,导致信背比总体的变化为快速增大到一个最大值,然后缓慢变小,如图 5(b) 所示。综合考虑信号强度与信背比的关系,为了能够取得最佳效果,保证信背比大于 1,确定采集 Ca 元素光谱的最佳延时为 400 ns,门宽为 1000 ns。同样情况下,图 6 为 Na I 589.0 nm 和 Na I 589.6 nm 的辐射强度和信背比的演化特性,根据信号强度和信背比的关系,确定了 Na 元素光谱的最佳延时为 500 ns,门宽为 1500 ns。

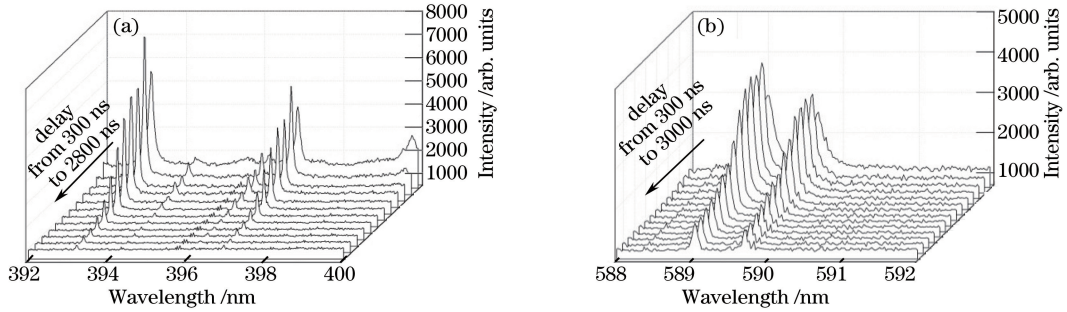


图4 Ca元素和Na元素的时间分辨光谱图。(a)Ca II 393.36 nm和Ca II 396.84 nm;(b)Na I 589.0 nm和Na I 589.6 nm
Fig. 4 Time resolved spectra of Ca and Na elements. (a) Ca II 393.36 nm and Ca II 396.84 nm;
(b) Na I 589.0 nm and Ca II 589.6 nm

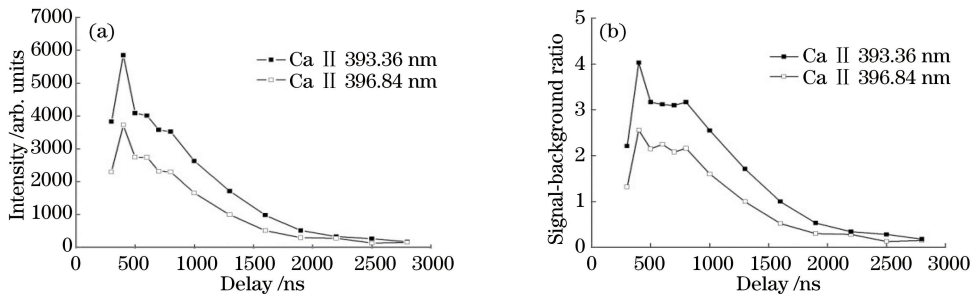


图5 Ca元素的辐射谱线。(a)信号强度演化;(b)信背比演化

Fig. 5 Radiation spectra of Ca element. (a) Evolution of intensity; (b) evolution of signal-background ratio

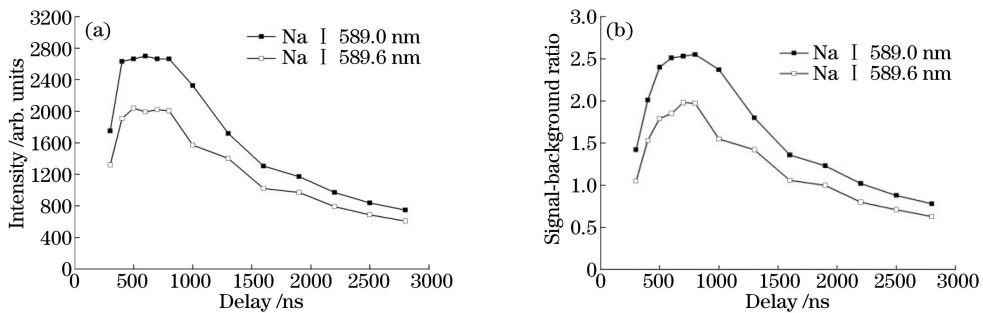


图6 Na元素的辐射谱线。(a)信号强度演化;(b)信背比演化

Fig. 6 Radiation spectra of Na element. (a) Evolution of intensity; (b) signal-background ratio

根据Ca、Na元素的时间分辨光谱特性对Mg和K元素进行同样的分析处理,而且针对Ca、Na、Mg和K元素的每一条特征谱线进行了进一步分析,得出了每种元素的每条谱线的最佳探测实验参

数。表1为4种元素特征谱线最佳的探测延时和门宽。这些参数为采用激光诱导击穿光谱分析钻井液中的元素提供了比较有价值的参考信息,也说明了激光诱导击穿光谱应用于钻井液分析的可行性。

表1 钻井液中金属元素的LIBS实验最佳参数

Table 1 Optimal parameters for LIBS experiment of each element in drilling fluid

Element	Wavelength /nm	Delay /ns	Width /ns	Laser energy /mJ
Ca II	393.36	400	1200	10
Ca II	396.84	400	1000	10
Na I	589.0	500	1700	10
Na I	589.6	500	1500	10
Mg II	279.55	500	1500	10
Mg II	280.27	500	1000	10
Mg I	285.21	500	1000	10
K I	766.49	500	1000	10
K I	769.81	500	1000	10

4 结 论

对激光诱导击穿光谱技术在钻井液探测应用上的可行性进行了初步研究,搭建了一套用于钻井液中金属元素分析的实验系统,分析了该系统能探测到钻井液中的元素以及如何优化实验参数才能获得较好的光谱信号,并重点对钻井行业关心的 Ca、Na、Mg、K 元素进行了光谱分析。实验结果表明:要获取高信背比的光谱,Ca 元素的采集延时为 400 ns,采集门宽为 1000 ns;Na 元素的采集延时为 500 ns,采集门宽为 1500 ns;Mg 元素的采集延时为 500 ns,采集门宽为 1500 ns;K 元素的采集延时为 500 ns,采集门宽为 1000 ns。从以上分析可以得出,采用 LIBS 技术对钻井液中的金属元素,尤其是 Ca、Na、Mg、K 元素的探测是可行的。实验光路的搭建、实验参数的确定以及影响因素的讨论,都会为将来 LIBS 技术在钻井液分析中的应用提供有价值的参考。

致谢 感谢中国海洋大学光学光电子实验室提供设备及技术支持。

参 考 文 献

- [1] Ni S L, Li H W, Wang S J, *et al.* Analysis of drilling fluid by ion chromatography[J]. *Analytical Instrumentation*, 2005(4): 62-63.
倪寿亮, 李洪文, 王淑杰, 等. 离子色谱法分析钻井液可行性研究[J]. *分析仪器*, 2005(4): 62-63.
- [2] Wang Z H. Present status and trends in research and development of drilling fluid additives in China[J]. *Petroleum Drilling Techniques*, 2016, 44(3): 1-8.
王中华. 国内钻井液处理剂研发现状与发展趋势[J]. *石油钻探技术*, 2016, 44(3): 1-8.
- [3] Zhao X H, Gou Y. Review on classification methods of drilling fluid systems [J]. *Oil Drilling & Production Technology*, 2004, 26(3): 27-29.
赵雄虎, 苟燕. 钻井液体系分类方法研究进展[J]. *石油钻采工艺*, 2004, 26(3): 27-29.
- [4] Zhang J D, Zhang Y G, Han G S, *et al.* The application of drilling fluid logging parameter in the abnormal prediction of drilling engineering[J]. *Mud Logging Engineering*, 2010, 21(3): 39-44.
张继德, 张永刚, 韩国生, 等. 钻井液录井参数在钻井工程异常预报中的应用[J]. *录井工程*, 2010, 21(3): 39-44.
- [5] Bu W H, Zhao Y J, Yang Y, *et al.* The application status and development trend of environment-friendly drilling fluids[J]. *Environmental Protection of Oil & Gas Fields*, 2010, 20(3): 52-57.
卜文海, 赵誉杰, 杨勇, 等. 环保型钻井液的研究应用现状及发展趋势[J]. *油气田环境保护*, 2010, 20(3): 52-57.
- [6] Anna P M M. Review: Applications of single-shot laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2010, 65(3): 185-191.
- [7] Burakov V S, Tarasenko N V, Nedelko M I, *et al.* Analysis of lead and sulfur in environmental samples by double pulse laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2009, 64(2): 141-146.
- [8] Boué-Bigne F. Laser induced breakdown spectroscopy applications in the steel industry: Rapid analysis of segregation and decarburization [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2008, 63(10): 1122-1129.
- [9] Kaiser J, Galiová M, Novotný K, *et al.* Mapping of lead, magnesium and copper accumulation in plant tissues by laser induced breakdown spectroscopy and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2009, 64(1): 67-73.
- [10] Ito Y, Ueki O, Nakamura S. Determination of colloidal iron in water by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1995, 299(3): 401-405.
- [11] Yaroshchuk P, Morrison R J S, Body D, *et al.* Quantitative determination of wear metals in engine oils using laser-induced breakdown spectroscopy: A comparison between liquid jets and static liquids[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2005, 60(7): 986-992.
- [12] Xiu J S, Hou H M, Zhong S L, *et al.* Quantitative determination of heavy metal element Pb in aqueous solutions by laser-induced breakdown spectroscopy using paper slice substrates[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2011, 38(8): 0815003.
修俊山, 侯华明, 钟石磊, 等. 以滤纸为基质利用 LIBS 定量分析水溶液中铅元素[J]. *中国激光*, 2011, 38(8): 0815003.
- [13] Xiu J S, Dong L L, Qin H, *et al.* Investigation of the matrix effect on the accuracy of quantitative analysis of trace metals in liquids using laser-induced breakdown spectroscopy with solid substrates [J]. *Applied Spectroscopy*, 2016, 70(12): 2016-2024.