

氧化-原子发射光谱快速测定油田水中微量碘

柴小丽^{1, 2, 4}, 高丹丹^{1, 2}, 李海军¹, 王波¹, 杨克利^{1, 2}, 董亚萍^{1, 2*}, 李武^{1, 3}

1. 中国科学院青海盐湖研究所, 中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室, 青海 西宁 810008
2. 青海盐湖资源综合利用技术研究开发中心, 青海 西宁 810008
3. 青海省盐湖资源化学重点实验室, 青海 西宁 810008
4. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要 柴达木盆地西部的南翼山地区油田水中碘资源丰富, 有极大的开发利用价值。该油田水盐度高, 组成复杂, 现有碘的分析方法难以满足研究工作的需求, 建立准确分析南翼山油田水中碘浓度的方法是开展相关研究工作的基础和关键。电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)具有分析快速、线性范围宽、样品基体影响小等优势。然而, 由于碘属于高电离能元素, ICP-AES直接测定碘的灵敏度低、检出限高, 不能满足样品中微量碘的分析要求。借助自行设计加工的用于ICP-AES集进样、化学反应和气液分离三种功能为一体的进样装置(其具有组成合理、结构紧凑的优点), 将碘离子氧化为碘单质导入ICP-AES中测定, 在提高有效进样量的同时降低了样品基体对碘测定的影响, 从而大幅降低了碘的检出限, 建立了ICP-AES快速测定油田水中微量碘的方法。优化了氧化碘离子为碘单质所用酸和氧化剂的浓度, 最佳反应试剂为 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaNO}_2$ 和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 。I 178.276 nm处的检出限为 $1.65 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 一次测定所需时间三分钟。采用部分因子实验设计详细研究了南翼山油田水中主要共存离子(如钾、钠、钙、镁、锂、锶、铵)及它们之间的交互作用对碘分析的影响。在95%置信水平下, 发现钙对碘的测定存在显著性影响。通过对样品进行适当的稀释可以消除钙和其他组分对碘准确测定的影响。采用标准曲线法将建立方法应用于南翼山不同蒸发浓缩阶段实际油田水中碘的分析, 测定结果表明加标回收率为90%~104%。实验建立的分析方法具有简便快速、基体干扰小、准确度高优点, 为油田水中微量碘的测定提供了一种新的方法, 对于卤水碘基础数据的获得和碘分离提取工艺具有重要意义。

关键词 油田水; 碘; 电感耦合等离子体原子发射光谱; 氧化

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)05-1574-06

引言

碘被称为生命元素、智慧元素, 广泛应用于食品、医药、工业、农业、国防等行业^[1]。然而我国碘资源稀缺, 碘主要依赖于进口^[1]。柴达木盆地西部的南翼山地区油田水中富含钾硼锂铷溴碘等资源, 有极大的开发利用价值^[1]。该油田水水质类型属苏林分类 CaCl_2 型, 其中碘主要以碘离子形式存在^[1]。目前国内外分析海水、卤水和盐样品中碘常用的方法主要有ICP-MS^[2]、光度法^[3]、离子选择电极^[4]、离子色谱^[5]等。由于南翼山油田水组成复杂, 水体矿化度高等原因, 在前

期研究中发现目前碘的分析方法难以满足研究工作的需求。

近年来ICP-AES因具有快速多元素同时分析、线性范围宽、基体效应小等优点, 在微量元素分析方面得到广泛应用。已有研究表明^[6-8]ICP-AES直接测定碘的灵敏度低、检出限高, 不能满足样品中微量碘的分析要求。有研究报道通过特定的装置(如气液分离器)和化学反应先将碘离子氧化为碘单质再用原子发射光谱测定, 该进样方式通过提高样品的有效进样量来改善分析灵敏度, 已成功应用于海水、食盐、盐水和卤水样品碘的分析^[6-9], 其中将ICP-AES应用于实际卤水中微量碘的分析仅有Taketoshi Nakahara团队^[6]。测定实际样品中的微量碘时, 除文献^[6]外其他研究^[7-9]一般采用

收稿日期: 2020-09-11, 修订日期: 2021-01-20

基金项目: 国家重点研发计划课题(2017YFC0602805), 青海省重大科技专项(2019-GX-A7), 中国科学院仪器设备功能开发技术创新项目(2020g103)资助

作者简介: 柴小丽, 女, 1985年生, 中国科学院青海盐湖研究所博士研究生 e-mail: chaixl@isl.ac.cn

* 通讯作者 e-mail: dyp811@isl.ac.cn

的是标准加入法,分析效率不高。研究样品共存离子对碘测定的干扰时,一般采用单因素实验^[6-9],未见研究共存离子交互作用对碘测定影响的报道。

研究中设计了一种能与 ICP-AES 连接在线氧化碘离子为碘单质实现微量碘测定的进样装置^[11],该装置与文献[6,8-9]报道装置相比,增加了反应容器和气液分离膜,采用该装置反应更充分、气液分离效果更佳,同时进一步保证了数据的稳定性和重复性。建立的方法较 ICP-AES 直接测定大幅降低了碘的检出限,采用标准曲线法分析了不同蒸发浓缩阶段的南翼山油田水样品中微量碘,并对方法的准确度进行了检验。

1 实验部分

1.1 仪器及条件

实验所用的进样装置^[10]示意图见图 1,测定时物质的流向如图 1 箭头所示,其具体流程为:含碘的待测溶液和反应试剂(包括氧化剂、酸)在蠕动泵的作用下分别通过图 1 中的第一进样管 1、第二进样管 2,于混合管 3 中混合;在气路管 4 中高纯氩气的推动下待测溶液和反应试剂组成的混合溶液进入反应线圈 5 混合反应,该混合溶液经由 5 进入反应容器 6 中,混合溶液中的碘离子与反应试剂发生氧化还原反应被氧化成碘单质,碘单质通过气液分离膜 8 导入 ICP-AES(美国赛默飞世尔公司的 ICAP 6500 DUO 型)中进行检测,而液态物质被气液分离膜 8 阻隔在反应容器 6 中,并经由 6 导入废液管 7 排出。

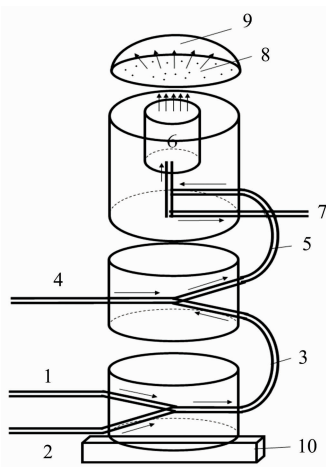


图 1 进样装置示意图

- 1: 第一进样管; 2: 第二进样管; 3: 混合管; 4: 气路管;
5: 反应线圈; 6: 反应容器; 7: 废液管; 8: 气液分离膜;
9: 反应腔盖; 10: 固定底座

Fig. 1 Schematic diagram of sampling device

- 1: First sampling tube; 2: Second sampling tube; 3: Mixing tube;
4: Pneumatic tube; 5: Reaction coil; 6: Reaction vessel;
7: Waste pipe; 8: Gas-liquid separation membrane;
9: Reaction chamber cover; 10: Fixed base

ICP-AES 测定碘的具体工作参数:射频功率为 1 300

W,雾化气流量 0.4 L · min⁻¹,辅助气流量 0.3 L · min⁻¹,泵速 50 r · min⁻¹,观测方式为水平,样品冲洗时间为 80 s,分析谱线为 I 178.276 nm。

1.2 试剂及溶液

I⁻标准储备液 1 000 mg · L⁻¹(GSB 04-2834-2011,国家有色金属及电子材料分析测试中心),用前稀释成不同浓度的碘标准溶液系列;NaCl 和 KCl 均为基准物质;无水 LiCl 纯度为 99.9%;MgCl₂ · 6H₂O 为优级纯;无水 CaCl₂, SrCl₂ · 6H₂O 和 NH₄Cl 纯度均为 99.99%;HNO₃ 和 K₂Cr₂O₇ 均为市售优级纯试剂;K₂S₂O₈, KMnO₄, NaNO₂ 和 H₂O₂ 均为市售分析纯试剂;实验用水均为二次去离子水,电阻率为 18.2 MΩ · cm。

1.3 干扰离子实验设计

实验设计(design of experiment, DOE)是一种系统地安排实验和分析实验数据的数理统计方法^[11]。本研究中借助 Minitab17 软件采用 DOE 中的部分因子实验评估了油田水中的主要共存离子对 ICP-AES 测定碘的影响情况,以筛选显著干扰元素。

取南翼山油田水体系中含量较高的 K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, NH₄⁺, Li⁺ 和 Sr²⁺ 共 7 种主要离子进行因子设计实验以分析各离子对碘测定的干扰作用。根据文献[1]可得出南翼山油田水在室内蒸发不同阶段液相中各离子的最高浓度分别为 Mg²⁺ 6.07 g · L⁻¹, Ca²⁺ 189.40 g · L⁻¹, K⁺ 78.15 g · L⁻¹, Na⁺ 94.36 g · L⁻¹, NH₄⁺ 12.08 g · L⁻¹, Li⁺ 2.32 g · L⁻¹, Sr²⁺ 18.70 g · L⁻¹;碘的最低浓度为 37.9 mg · L⁻¹。部分因子实验设计分辨度为 IV 级,仿行、中心点均设置为 1。采用干扰离子与碘浓度比 c_x/c_i 来设定实验水平, $\min(c_x)/\max(c_i)$ 为低水平, $\max(c_x)/\min(c_i)$ 为高水平。为考虑极限条件下的干扰,各干扰离子的低水平含量 $\min(c_x)$ 均取 0,高水平含量为该离子 x 室内蒸发过程中液相最高浓度对碘的最低浓度比 $\max(c_x)/\min(c_i)$ 乘以本次碘加入量后再向大取整,碘加入量均为 1 mg · L⁻¹,各因子的具体设定见表 1。

表 1 部分因子实验水平设定

Table 1 Level setting for the fractional factorial experiment

干扰离子	$\max(c_x)/\min(c_i)$	$c_x(\text{high level})/c_i(\text{addition})$	高水平加入量 / (mg · L ⁻¹)	低水平加入量 / (mg · L ⁻¹)
K ⁺	2 062	2 100	2 100	0
Na ⁺	2 490	2 500	2 500	0
Ca ²⁺	4 998	5 000	5 000	0
Mg ²⁺	161	170	170	0
Sr ²⁺	494	500	500	0
Li ⁺	62	70	70	0
NH ₄ ⁺	319	320	320	0

注: c_x : 干扰离子浓度; c_i : 碘浓度; $\max(c_x)$: 文献中各干扰离子的最高浓度^[1]; $\min(c_i)$: 文献中碘的最低浓度^[1]; $c_x(\text{high level})/c_i(\text{addition})$ 比值为 $\max(c_x)/\min(c_i)$ 比向大取整

Note: c_x : Concentration of the interferential ion; c_i : Concentration of iodine; $\max(c_x)$: Maximum concentration of the interferential ion in previous literatures^[1]; $\min(c_i)$: Minimum concentration of iodine in previous survey^[1], $c_x(\text{high level})/c_i(\text{addition})$ ratio is the upper rounding of $\max(c_x)/\min(c_i)$ value

2 结果与讨论

2.1 酸和氧化剂的浓度优化

如前所述, 氧化碘离子为碘单质所用反应试剂包括氧化剂和酸, 从文献[6-9]可知常用的酸为 H_2SO_4 或 HNO_3 , 由于南翼山油田水为氯化钙型, 故本实验选用 HNO_3 。将碘氧化为碘单质有多种氧化剂供选择, 如 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , H_2O_2 和 NaNO_2 等[6-9], 经过实验探索发现 NaNO_2 氧化测定碘的分析灵敏度最高, 故最佳氧化剂选择 NaNO_2 , 与文献[6, 8]报道的一致。

采用单因素实验确定反应试剂 NaNO_2 和 HNO_3 的最佳浓度。固定 HNO_3 浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 改变 NaNO_2 浓度为 $1 \sim 100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 研究 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 碘标液在 $I_{178.276 \text{ nm}}$ 处净发射强度值 I_n 的变化情况, 确定最佳 NaNO_2 浓度; 固定 NaNO_2 浓度为 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 改变 HNO_3 浓度为 $0.2 \sim 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (设定 HNO_3 浓度最高点时, 须考虑仪器进样系统能承受的最高酸浓度为 10%), 研究 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 碘标液生成碘单质 I_n 值的变化情况, 结果见图 2。从图 2(a, b) 分别看出, I_n 值先随 NaNO_2 浓度或 HNO_3 浓度增加而增加, 至 NaNO_2 浓度为 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 HNO_3 浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ I_n 值达到最高点, 后随 NaNO_2 浓度或 HNO_3 浓度增加 I_n 值整体上有所下降。故 NaNO_2 和 HNO_3 的最佳浓度分别选择

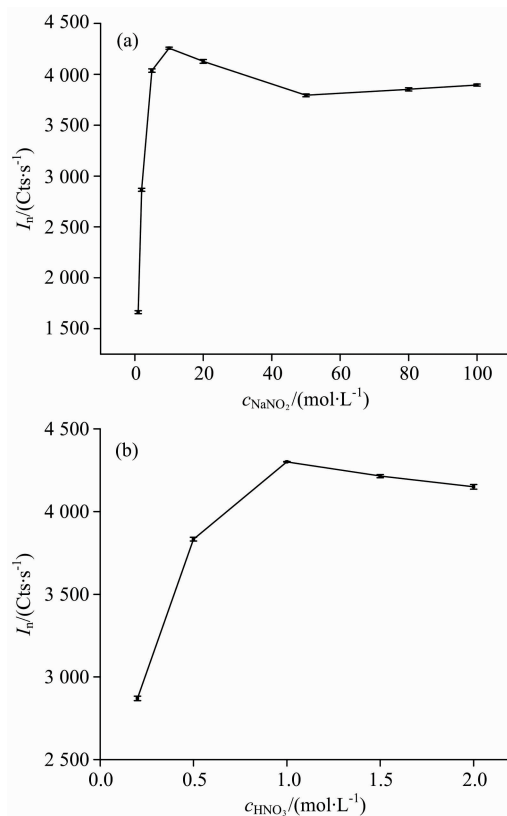


图 2 NaNO_2 和 HNO_3 的浓度对 I_n 的影响

(a): $1 \sim 100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaNO}_2$; (b): $0.2 \sim 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$

Fig. 2 Effect of NaNO_2 and HNO_3 concentration on I_n

(a): $1 \sim 100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaNO}_2$; (b): $0.2 \sim 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$

$10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。出现图 2 所示变化的原因可能为刚开始 NaNO_2 或 HNO_3 浓度增加会保证反应试剂过量, 促使溶液中的碘反应完全, 故其 I_n 值会不断增加; 当达到最佳的反应试剂浓度配比后, 再继续增加 NaNO_2 或 HNO_3 的浓度, 会导致溶液的黏度、密度和盐度相应增大, 进一步影响 $\varphi_{\text{NO}_2^-/\text{NO}}$, 反而对反应的迅速进行起阻碍作用, 另一方面溶液黏度和盐度的增加对气液分离膜的分离效果也有所影响。所选用的酸浓度较文献[6]中的浓度低, 故建立的方法具有节省试剂和保护仪器进样系统的优势。

2.2 方法检出限

为了探究建立方法较直接测定碘检出限的降低情况, 分别考查了直接测定和加装置氧化测定碘的方法检出限, 先按照南翼山油田水原卤化学组成(具体见表 2)配制稀释 200 倍的模拟卤水, 连续测定 11 次, 计算测定结果的标准偏差, 以 3 倍的标准偏差作为 ICP-AES 直接测定碘的方法检出限, $I_{178.276 \text{ nm}}$ 处的为 $17.10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 再用图 1 进样装置与 ICP-AES 组成的检测系统将上述稀释 200 倍的模拟卤水与 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸、 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaNO}_2$ 反应连续测定 11 次, 可得氧化测定时 $I_{178.276 \text{ nm}}$ 处的检出限为 $1.65 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 较直接测定改善了 10 倍。建立的方法三分钟可完成一次测定, 具有 ICP-AES 分析速度快的优势。

表 2 南翼山油田水主要成分

Table 2 The main compositions of the oilfield brine from Nanyi Mountain

密度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	各离子浓度/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)						
	Li^+	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}
1.199 5	0.24	95.22	1.29	5.85	1.60	16.57	1.12

2.3 共存离子的部分因子实验

油田水化学组成复杂、共存离子种类多, 采用部分因子设计实验探究南翼山油田水体系中 K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , Li^+ 和 Sr^{2+} 等主要共存离子及离子间交互作用对碘测定的影响, 具体实验设计及结果见表 3。

利用 Minitab 17 软件将各离子对测定结果的影响程度进行统一代码化(coding)处理, 以便于直接比较其影响大小, 结果如表 4 所示。表 4 中效应值代表干扰离子对测定结果的影响程度, 其中 $A * B$ 表示 A、B 两种离子的交互作用。

为确定这些效应在统计学上是否显著, 各因子的显著性可通过显著性水平概率值即 p 值(Probability)进行评估。在统计学中, 通常选择 $\alpha = 0.05$, 当 $p > 0.05$ 时, 表示在 95% 置信水平下, 该因子不具有显著性影响; 反之当 $p < 0.05$, 表明该因子具有显著性影响。由表 4 可知, 主效应中 Ca^{2+} 的 $p < 0.05$, 说明 Ca^{2+} 对碘的分析存在显著干扰。

2.4 方法的准确度

因没有市售的含碘的卤水或油田水标准样品, 为了验证建立方法的准确性, 用常见干扰离子的氯化物的基准试剂或高纯试剂(按表 2 南翼山原卤化学组成配制稀释 100 倍的模拟卤水)和 GBW(E)082815 浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 碘离子标准溶液配制碘浓度已知的标准样品 1 和 2, 采用标准曲线法在

表 3 部分因子实验设计和结果
Table 3 The design and results of the fractional factorial experiment

运行序	中心点	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺	Li ⁺	NH ₄ ⁺	碘测定值/ (mg · L ⁻¹)	相对误差/%
1	1	0	2 500	0	170	500	0	320	0.992	-0.80
2	1	0	0	0	0	0	0	0	1.042	4.20
3	1	2 100	2 500	5 000	170	500	70	320	0.940	-6.00
4	1	2 100	2 500	0	0	0	70	320	0.989	-1.10
5	1	0	0	5 000	0	500	70	320	0.973	-2.70
6	1	2 100	0	0	170	500	70	0	1.019	1.90
7	1	2 100	2 500	0	170	0	0	0	1.000	0.00
8	1	0	0	5 000	170	500	0	0	0.972	-2.80
9	1	2 100	2 500	5 000	0	500	0	0	0.950	-5.00
10	1	2 100	0	5 000	0	0	70	0	0.965	-3.50
11	1	2 100	0	0	0	500	0	320	1.020	2.00
12	1	2 100	0	5 000	170	0	0	320	0.947	-5.30
13	0	1 050	1 250	2 500	85	250	35	160	0.984	-1.60
14	1	0	2 500	0	0	500	70	0	1.002	0.20
15	1	0	0	0	170	0	70	320	1.024	2.40
16	1	0	2 500	5 000	0	0	0	320	0.954	-4.60
17	1	0	2 500	5 000	170	0	70	0	0.943	-5.70

表 4 干扰离子对测定结果的影响(编码数据)
Table 4 The effects of interference ions on the results (code units)

项	效应	Coeff.	SE Coeff.	T	p
K ⁺	-0.008 94	-0.004 47	0.001 34	-3.330	0.186
Na ⁺	-0.024 04	-0.012 02	0.001 34	-8.940	0.071
Ca ²⁺	-0.055 34	-0.027 67	0.001 34	-20.590	0.031
Mg ²⁺	-0.007 21	-0.003 61	0.001 34	-2.680	0.227
Sr ²⁺	0.000 51	0.000 26	0.001 34	0.190	0.880
Li ⁺	-0.002 86	-0.001 43	0.001 34	-1.070	0.480
NH ₄ ⁺	-0.006 81	-0.003 41	0.001 34	-2.530	0.239
K ⁺ * Na ⁺	0.006 31	0.003 16	0.001 34	2.350	0.256
K ⁺ * Ca ²⁺	0.000 74	-0.000 37	0.001 34	-0.270	0.829
K ⁺ * Mg ²⁺	0.002 89	0.001 44	0.001 34	1.070	0.477
K ⁺ * Sr ²⁺	0.006 81	0.003 41	0.001 34	2.530	0.239
K ⁺ * Li ⁺	0.001 99	0.000 99	0.001 34	0.740	0.595
K ⁺ * NH ₄ ⁺	-0.002 66	-0.001 33	0.001 34	-0.990	0.503
Na ⁺ * Mg ²⁺	0.002 09	0.001 04	0.001 34	0.780	0.580

注: Coeff.: 回归系数; SE Coeff.: 回归系数标准误差; T: T 检验值; p: 概率水平; *: 交互作用

Note: Coeff.: Regression coefficients; SE Coeff.: Standard errors for regression coefficients; T: T test value; p: Probability level; *: Interaction

线氧化测定其中的碘浓度, 结果见表 5。从表 5 可以看出, 碘测定值和标准值吻合得很好, 表明用标准曲线法可准确快速测定高盐样品中的碘浓度。

2.5 实际样品的分析

将建立的方法应用于南翼山不同蒸发浓缩阶段的实际油田水(油田水 1—油田水 3)样品中碘的分析, 同时进行加标回收实验, 结果如表 6 所示。从表 6 可以看出, 加标回收率为 90%~104%, 进一步表明方法的准确度高。由表 6 可知, 随着样品 TDS 和 Ca²⁺ 浓度增大, 该方法测得的样品碘浓度

和加标回收率随之偏低, 为了得到更准确的分析结果, 建议测定前将南翼山油田水至少稀释 100 倍。

表 5 标准样品的分析
Table 5 Analysis of standard samples (n=3)

样品名称	碘标准值/ (mg · L ⁻¹)	碘测定值/ (mg · L ⁻¹)	相对误差/%
1	0.50	0.502±0.005	0.40
2	1.00	0.999±0.009	-0.10

表 6 样品分析结果及回收率实验
Table 6 The analytical results of sample and recovery test ($n=3$)

样品名称	稀释倍数	TDS/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	测定值/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标量/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标测定结果/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标回收率/%	样品分析结果/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
油田水 1	200 倍	1.57	0.182 ± 0.002	0.20	0.389 ± 0.001	103.50	36.40 ± 0.40
	100 倍	3.14	0.363 ± 0.010	0.50	0.871 ± 0.002	101.60	36.30 ± 1.00
	50 倍	6.28	0.694 ± 0.001	0.50	1.172 ± 0.002	95.60	34.70 ± 0.50
	20 倍	15.70	1.606 ± 0.015	1.00	2.512 ± 0.003	90.60	32.12 ± 0.30
油田水 2	200 倍	1.60	0.234 ± 0.002	0.20	0.430 ± 0.001	98.00	46.80 ± 0.40
	100 倍	3.21	0.464 ± 0.003	0.50	0.949 ± 0.001	97.00	46.40 ± 0.30
	50 倍	6.42	0.884 ± 0.005	0.50	1.350 ± 0.002	93.20	44.20 ± 0.25
	20 倍	16.05	2.138 ± 0.018	1.00	3.049 ± 0.059	91.10	42.76 ± 0.36
油田水 3	250 倍	1.68	0.588 ± 0.002	0.50	1.085 ± 0.020	99.40	147.00 ± 0.50
	125 倍	3.36	1.170 ± 0.008	1.00	2.147 ± 0.016	97.70	146.25 ± 1.00
	100 倍	4.20	1.427 ± 0.025	1.00	2.397 ± 0.018	97.00	142.70 ± 2.50
	50 倍	8.40	2.764 ± 0.023	2.00	4.565 ± 0.059	90.05	138.20 ± 1.15

3 结 论

采用自行设计加工的进样装置,建立了在线氧化 ICP-AES 测定南翼山油田水中微量碘的方法。该方法相比文献所用酸的浓度较低,具有节省试剂和保护仪器进样系统的优势,运用部分因子实验设计研究了油田水中主要共存离子及

离子间交互作用对碘分析的影响规律。将所建立方法应用于不同蒸发浓缩阶段油田水中碘的分析,通过对样品进行适当的稀释可消除样品基体对碘准确测定的影响,三分钟可完成一次测定,测定结果准确度高。本工作为油田水及卤水中微量碘的测定提供了一种新的方法,对于盐湖卤水的基础研究和实际开发利用具有重要意义。

References

- [1] LI Wu, DONG Ya-ping, SONG Peng-sheng, et al (李武,董亚萍,宋彭生,等). Development and Utilization of Salt Lake Brine Resources(盐湖卤水资源开发利用). Beijing: Chemical Industry Press(北京:化学工业出版社), 2012. 226.
- [2] Brix K, Hein C, Sander J M, et al. Talanta, 2017, 167: 532.
- [3] Konkayan M, Limchoowong N, Sricharoen P, et al. Analytical Sciences, 2016, 32(11): 1231.
- [4] CHEN Yu-feng, DU Xiu-yue, RAN Guang-fen(陈玉锋,杜秀月,冉广芬). Journal of Salt Lake Research(盐湖研究), 2007, 15(2): 30.
- [5] Horioka Y, Kusumoto R, Yamane K, et al. Analytical Sciences, 2016, 32: 1123.
- [6] Nakahara T, Mori T. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1994, 9: 159.
- [7] Zhang Dengji, Cai Yi, Chen Mingli, et al. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2016, 31: 398.
- [8] Vtorushina E A, Saprykin A I, Knapp G. Journal of Analytical Chemistry, 2008, 63(7): 643.
- [9] Yu Yongliang, Dou Shuai, Chen Mingli, et al. Analyst, 2013, 138: 1719.
- [10] CHAI Xiao-li, DONG Ya-ping, LI Hai-jun(柴小丽,董亚萍,李海军). Chinese Patent: 202020115662. 4, 2020.
- [11] Ebrahimi Najafabadi H, Pasdaran A, Bezenjani R R, et al. Food Chemistry, 2019, 289: 26.

Rapid Determination of Trace Iodine in Oilfield Brine Based on Oxidation-Atomic Emission Spectrometry

CHAI Xiao-li^{1,2,4}, GAO Dan-dan^{1,2}, LI Hai-jun¹, WANG Bo¹, YANG Ke-li^{1,2}, DONG Ya-ping^{1,2*}, LI Wu^{1,3}

1. Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China
2. Qinghai Technology Research and Development Center of Comprehensive Utilization of Salt Lakes Resources, Xining 810008, China
3. Qinghai Provincial Key Laboratory of Resources and Chemistry of Salt Lakes, Xining 810008, China
4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract The oilfield brine in Nanyi Mountain, located in the west of Qaidam Basin China, is rich in iodine, which is valuable to exploit. The accurate determination of iodine is very difficult because of the high salinity and complicated composition of the oilfield brine. Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) has the advantages of fast, wide linear range, low interference. ICP-AES exhibits low sensitivity and high detection limit for direct determination of iodine due to its high ionization energy, resulting in hardly meet the analysis requirements of trace iodine in hypersaline water. A device integrating sampling, chemical reaction and gas-liquid separation was designed so that the iodide ion could be oxidized to iodine and then imported into ICP-AES for determination. The effective injection volume was increased, and the sample matrix's influence was reduced to reduce the detection limit, and a rapid detection method for trace iodine in oilfield brine with ICP-AES was established. Better conditions of oxidation were $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaNO}_2$ and $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$. The detection limit at I 178.276 nm was $1.65 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, and measurement could be completed in three minutes. Partial factor experiments were designed to investigate the interference of main coexisting ions (such as potassium, sodium, calcium, magnesium, lithium, strontium, ammonium). Results indicated that calcium had a significant effect on the determination of iodine at the 95% confidence level. This interference could be eliminated by appropriate dilution. The iodine contents in practical oilfield brine of different evaporative concentration stages were determined with a standard curve, and the recoveries were in the range of 90%~104%. This method was characterized by simple operation, low matrix interference and high accuracy. It will be a promising technique for detecting iodine in oilfield brine samples in the future, which can provide basic data for the extraction technology of iodine.

Keywords Oilfield brine; Iodine; Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; Oxidation

(Received Sep. 11, 2020; accepted Jan. 20, 2021)

* Corresponding author