

XÁC ĐỊNH TỈ LỆ ĐỒNG VỊ $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ TRONG MẪU NƯỚC KHOAN DẦU KHÍ BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHA LOÃNG ĐỒNG VỊ - KHỐI PHỔ PLASMA CAO TẦN CẢM ỨNG (ID - ICP MS)

THÁI THỊ THU THỦY, NGUYỄN THỊ KIM DUNG*

Khoa Hóa, Đại học Khoa Học Tự Nhiên, 19 Lê Thánh Tông, Hà Nội, Việt Nam

** Trung tâm phân tích, Viện Công nghệ xạ hiếm, 48 Láng Hạ, Hà Nội*

Email: Thaithuthuy_t57@hus.edu.vn

Tóm tắt: Tỉ lệ đồng vị $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ là một trong các công cụ hữu hiệu có thể sử dụng để đánh giá nguồn gốc nước khoan dầu khí. Tuy nhiên, ảnh hưởng của sự trùng khối giữa ^{87}Rb và ^{87}Sr khi đo ICP-MS gây sai số lớn tới độ chính xác của tỉ lệ $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Trong báo cáo này, chúng tôi sử dụng kỹ thuật tách trao đổi ion loại bỏ lượng lớn Ca và ^{87}Rb ra khỏi Sr sử dụng nhựa biorad AG50 X8, biorad AG1 X8 với hiệu suất tách Sr đạt trên 90%. Kết hợp với phương pháp pha loãng đồng vị và khối phổ plasma cao tần cảm ứng (ICP-MS), xác định tỉ lệ đồng vị $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ trong mẫu nước khoan dầu khí nằm trong khoảng 0.7072 – 0.7121.

Từ khóa: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, nước khoan dầu khí, sắc ký trao đổi ion, pha loãng đồng vị(ID), ICP-MS.

1. MỞ ĐẦU

Trong tự nhiên, stronti có 4 đồng vị bền ^{84}Sr (0,56%), ^{86}Sr (9,86%), ^{87}Sr (7,0%) và ^{88}Sr (82,58%), trong đó ^{87}Sr là đồng vị bền sinh ra từ sự phân rã phóng xạ β của ^{87}Rb : $^{87}\text{Rb} = ^{87}\text{Sr} + \beta^-$ (với $t_{1/2}$ của Rb là $4,88.10^{10}$ năm)[1]. Trong đá kiến tạo, thành phần ^{87}Rb thường cao nên hàm lượng ^{87}Sr cũng cao, do đó tỷ số $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ trong nước cổ (nước nguyên sinh) tại các tầng dầu khí cũng sẽ cao hơn so với nước bơm ép từ nước biển bề mặt[2]. Tỷ lệ đồng vị $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ trong khoáng vật và đá dao động từ khoảng 0,7 đến lớn hơn 4,0. Tổng hàm lượng Sr trong nước biển khoảng 8ppm[3]; tỷ lệ đồng vị này trong các đại dương là không đổi và bằng 0,7092, trong khi đó tỷ lệ này trong các giếng dầu là từ 0,707 – 0,730[4]. Dựa vào mối tương quan giữa tổng hàm lượng strontium hòa tan trong nước và tỷ số đồng vị $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ được dùng để nhận biết nguồn gốc nước trong các tầng dầu khí[2][5].

Thông thường, tỷ số đồng vị được phân tích bằng phép đo phổ khối ion hóa nhiệt (TIMS) do yêu cầu độ chính xác cao nhưng tốn khá nhiều thời gian. Ưu điểm lớn của ICP-MS so với TIMS là ICP-MS có thời gian phân tích nhanh, phân tích nhiều mẫu trong cùng một thời điểm, sử dụng tương đối đơn giản và giá thành không quá cao nên ICP-MS vẫn là lựa chọn của nhiều nhà nghiên cứu.[5–7]

Khi xác định tỷ lệ đồng vị stronti $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ cần loại bỏ ảnh hưởng cản trở của ^{87}Rb do sự trùng khối của ^{87}Rb và ^{87}Sr . Việc tách Sr và Rb trên cột nhựa trao đổi cation có thể thực hiện tương đối đơn giản, tuy nhiên khi nồng độ Ca trong mẫu quá cao, bên cạnh việc trùng khối, nó cũng ảnh hưởng không nhỏ đến hiệu suất tách của Sr và Rb. Vì vậy, trước khi tiến hành tách Sr và Rb, phải tách loại Ca ra khỏi dung dịch mẫu. Vì vậy, việc nghiên cứu phát triển kỹ thuật tách tối ưu Rb và Sr trước khi xác định tỷ lệ $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ là một yêu cầu cần thiết và có tính quyết định đến phép phân tích.

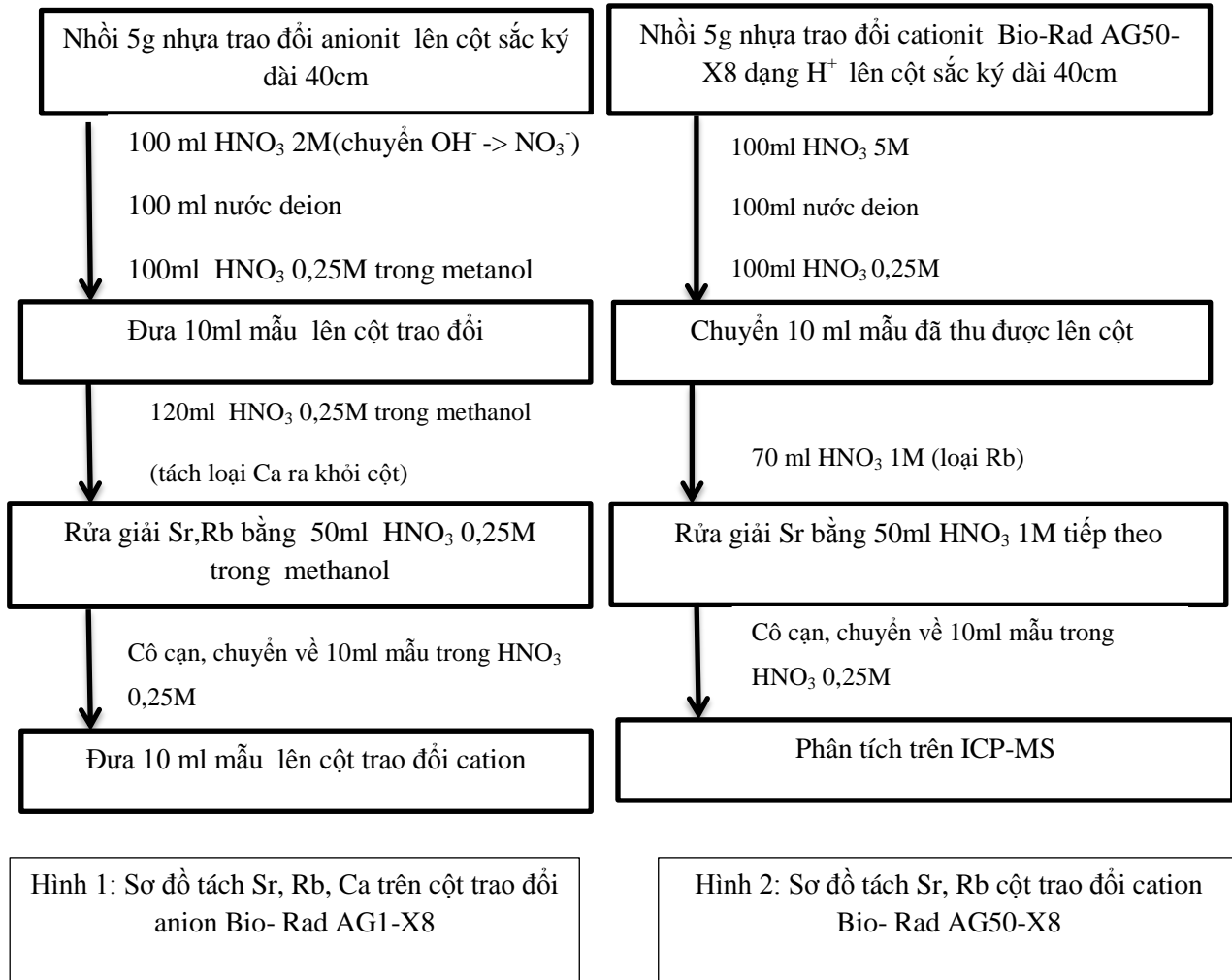
Để loại bỏ ảnh hưởng của Ca và Rb lên tín hiệu của Sr, phương pháp sắc ký trao đổi ion đã được sử dụng để tách chúng ra khỏi nhau. Việc tách Sr và Rb dựa trên ái lực của Sr, Rb với pha tĩnh của cột trao đổi cation nhóm H^+ . Dùng các dung dịch có pH khác nhau sẽ tách được chúng ra khỏi nhau [6][7]. Việc tách Ca và Sr (nguyên tố kiềm thổ) khó khăn hơn, cần sử dụng dung dịch dễ bay hơi và không cản trở cho việc phân tích và định lượng tiếp theo, bên cạnh đó sự phân tách phụ thuộc vào sự hình thành chọn lọc của các phức trong nhựa với các ion kim loại và anion của dung dịch axit rửa giải.

Kỹ thuật pha loãng đồng vị (ID) một kỹ thuật phân tích dựa vào tỷ số của các đồng vị. Khi một đồng vị (được sử dụng như chất đánh dấu) đã biết trước nồng độ được thêm vào mẫu phân tích, tỷ lệ đồng vị trong mẫu sẽ bị thay đổi. Bằng cách kiểm tra hoạt độ phóng xạ đối với các đồng vị phóng xạ hoặc tỷ số đồng vị với các đồng vị bền trong dung dịch mẫu trước và sau khi thêm có thể biết được chính xác nồng độ chất cần phân tích trong mẫu.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Quy trình phân tích.

Để loại bỏ ảnh hưởng của Ca và Rb lên tín hiệu của Sr, phương pháp sắc ký trao đổi ion đã được sử dụng để tách chúng ra khỏi nhau. Cân chính xác 5g hai loại nhựa cationit Bio-Rad AG50-X8 dạng H^+ và anionit Bio-rad AG1-X8 dạng OH^- , rửa loại bụi bẩn và sấy khô. Ngâm nhựa trong nước deion trong vòng 24h để nhựa trương nở, sau đó đưa lên cột có đường kính 12mm và chiều dài 40cm. Nhựa được hoạt hóa bằng 100ml dung dịch HNO_3 5M với tốc độ 0,5ml/phút. Sau đó dùng nước deion cân bằng về môi trường trung tính



2.2. Pha loãng đồng vị

Trong tự nhiên nguyên tố Sr có hai đồng vị: ⁸⁷Sr là x₁% và ⁸⁶Sr là x₂%. Trong một mẫu bất kỳ, tỷ lệ đồng vị ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr được xác định trên ICP-MS là **a**, khi ta thêm một lượng đồng vị ⁸⁶Sr là **b** vào mẫu này thì tỷ lệ ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr được xác định trên ICP-MS là **c**. Từ đó ta có thể xác định được hàm lượng nguyên tố X theo công thức sau:

$$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = \mathbf{a} \quad (1)$$

$$^{87}\text{Sr} / (\mathbf{b} + ^{86}\text{Sr}) = \mathbf{c} \quad (2)$$

$$\text{Từ (1) và (2)} : ^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} + ^{87}\text{Sr}/\mathbf{b} = \mathbf{c} \quad (3)$$

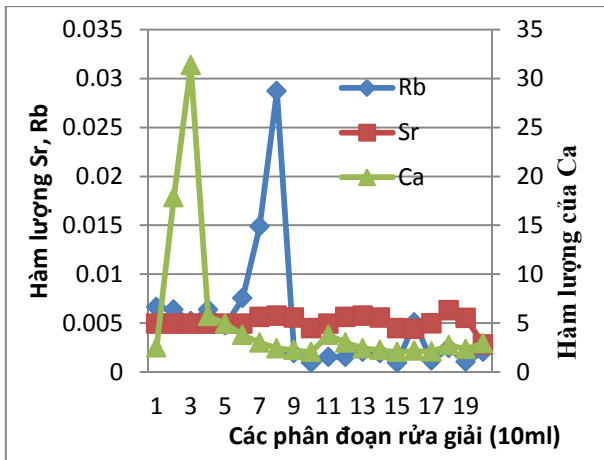
$$\text{Từ (1) từ (3)} : \mathbf{a} + ^{87}\text{Sr}/\mathbf{b} = \mathbf{c} \quad (4)$$

Trong phương trình (4) thì **a**, **b**, **c** là các giá trị đã biết từ đó xác định được hàm lượng đồng vị ^{A1}X và tính được hàm lượng X trong mẫu là: $\sum \text{Sr} = \frac{^{87}\text{Sr}}{\%^{87}\text{Sr}}$

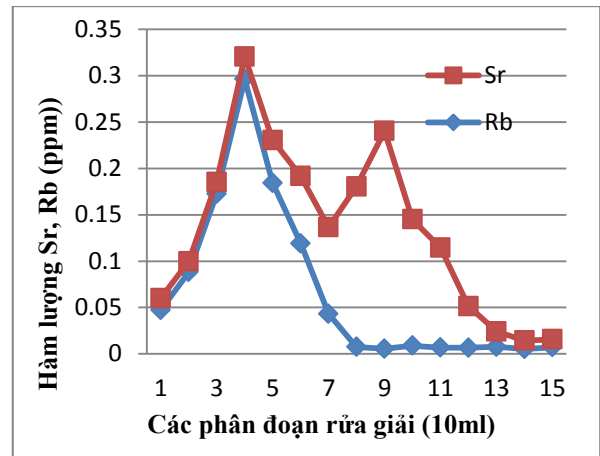
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tách Sr và Rb trên cột trao đổi cationit Bio-rad AG50-X8 (200-400 mesh) dạng H^+

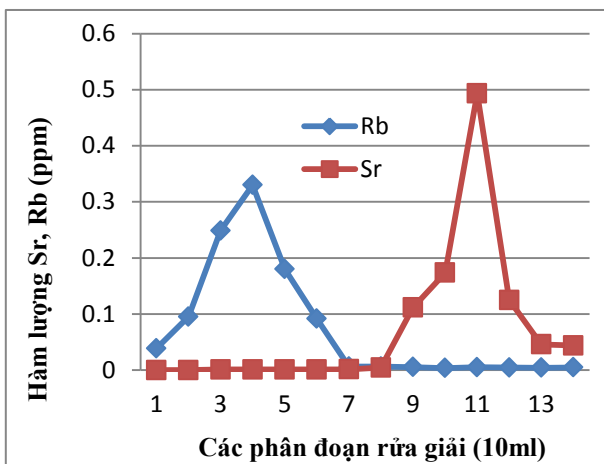
Khi hàm lượng của Ca quá cao (gấp 1000 lần nồng độ Sr), quá trình tách Sr và Rb trên cột cation gặp khó khăn (Hình 3.1). Các chất ra đồng thời và không tách ra khỏi nhau. Vì vậy, để tách Rb ra khỏi Sr tốt hơn, ta phải loại bớt ảnh hưởng của Ca trong mẫu trước khi tách Sr và Rb. Nghiên cứu khả năng tách của Sr và Rb trên cột trao đổi cation, tiến hành thay đổi nồng độ của dung dịch rửa giải HNO_3 ở 1M, 2M với tốc độ rửa giải 1ml/phút. Kết quả được thể hiện trên Hình 3.2 và 3.3



Hình 3.1: Đường cong rửa giải Ca 100ppm, Sr 0,1ppm và Rb 0,1ppm bằng axit HNO_3 1M



Hình 3.3: Đường cong rửa giải Sr và Rb bằng axit HNO_3 2M



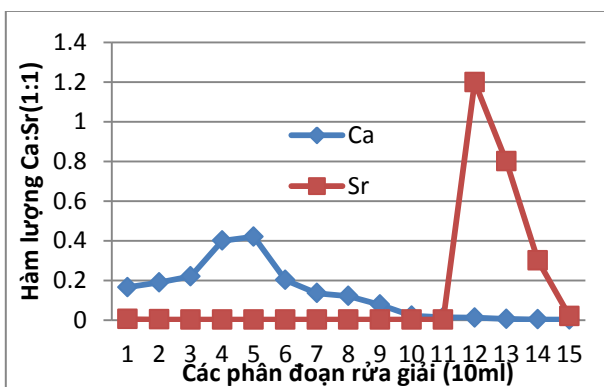
Hình 3.2: Đường cong rửa giải Sr 1ppm và Rb 1ppm bằng axit HNO_3 1M

Với nồng độ HNO_3 1M, Sr và Rb có thể tách ra khỏi nhau. Rb được thu hồi lại trong 70ml đầu tiên, sau đó Sr được rửa giải ở phân đoạn thứ 9. Tuy nhiên, vẫn còn một lượng nhỏ Sr lẫn với Rb trong các phân đoạn đầu. Hiệu suất thu hồi Sr đạt trên 95,665%. Khi dùng HNO_3 2M, Sr và Rb không tách ra khỏi nhau do khi nồng độ axit cao, Sr được giải hấp ra sớm hơn và trùng với Rb. Nên sẽ dùng dung dịch HNO_3 1M làm dung dịch tách Sr và Rb

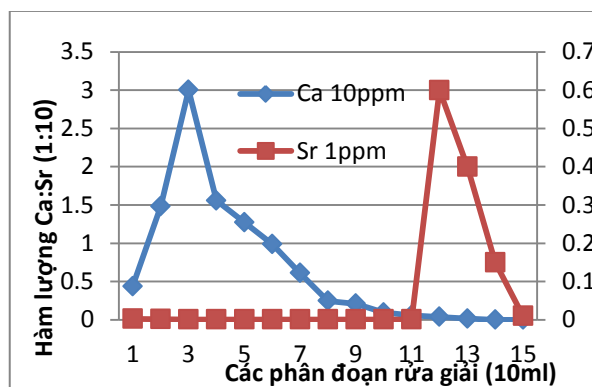
3.2. Tách Sr và Ca trên cột trao đổi anion Bio-rad AG1-X8

Khi trong mẫu có chứa hàm lượng Ca cao, việc tách Sr và Rb trên cột cation xảy ra khó khăn hơn, các pic bị trùng lẫn (Hình 3.1). Theo nghiên cứu của Grahek Ž[8][9], hằng số phân bố của Ca trên nhựa anionit thấp hơn rất nhiều so Sr trong môi trường ancol. Hằng số phân bố của Ca thấp hơn của Sr và hằng số này tăng dần trong các dung môi metanol < ethanol < 1-propanol. Theo tác giả, cation chỉ hấp phụ trên nhựa khi nhựa trao đổi có chứa nhóm amoni bậc IV và ion đối-nitrat (trong dung môi), sự hấp thu trên nhựa anionit chỉ có thể xảy ra ở dung dịch có thành phần ancol cao và khả năng hấp thu trên nhựa tăng khi giảm độ phân cực của ancol. Cường độ hấp phụ được tạo ra bởi sự phân cực của rượu, nồng độ nitrat và pH của dung dịch. Khả năng hấp phụ của Sr trên cột trao đổi tăng khi tăng nồng độ nitrat từ 0-0,25M và sau đó giảm dần. Khi có một phần nhỏ nước trong rượu tinh khiết (>10%) cũng ngăn cản sự hấp phụ của cation trên nhựa

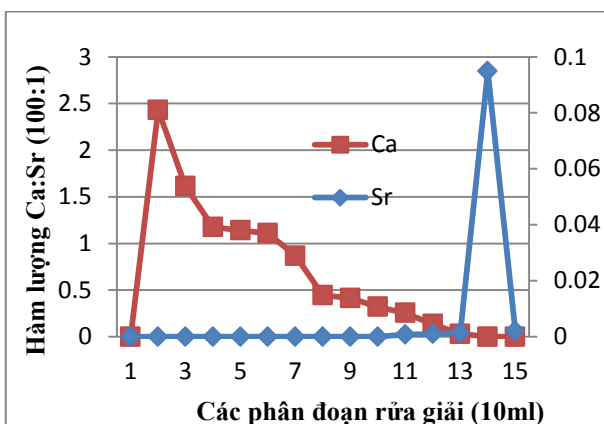
Vì vậy, tiến hành tách Ca và Sr trên cột trao đổi anion dùng các dung môi rửa giải HNO₃ 0,25 M trong methanol ở các tỉ lệ Sr:Ca = 1:1; 1:10; 1:100 và 1:1000.



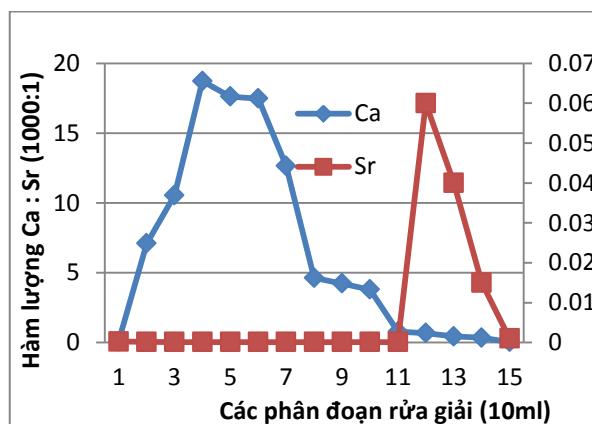
Hình 3.4: Đường cong rửa giải Ca 2ppm, Sr 2ppm bằng axit HNO₃ 0,25M trong metanol



Hình 3.5: Đường cong rửa giải Ca 10ppm, Sr 1ppm bằng axit HNO₃ 0,25M trong metanol



Hình 3.6: Đường cong rửa giải Ca 10ppm, Sr 0,1ppm bằng axit HNO₃ 0,25M trong metanol



Hình 3.7: Đường cong rửa giải Ca 100ppm, Sr 0,1ppm bằng axit HNO₃ 0,25M trong metanol

Từ Hình 3.4 - Hình 3.7, với dung dịch HNO₃ 0,25M trong methanol, ở tất cả các tỷ lệ Sr:Ca, Sr và Ca đều tách ra khỏi nhau. Tuy nhiên, khi ở các tỷ lệ 1:1 và 1:10 thì Ca và Sr tách ra khỏi nhau là tốt, có thể thu hồi Sr bắt đầu ở phân đoạn thứ 13 với hiệu suất tách Sr >98%. Khi tỷ lệ này lớn hơn, việc tách xảy ra khó khăn hơn, hai pic rửa không tách ra khỏi nhau, Ca được giải hấp bởi 120ml dung dịch rửa giải, và thu hồi Sr ở phân đoạn thứ 13-15 ứng với 30ml dung dịch rửa giải. Hiệu suất thu hồi Sr đạt trên 95% với tỷ lệ 1:100 và >90% với tỷ lệ 1:1000.

Áp dụng tách mẫu giả chứa 100ppm Ca, 1ppm Sr, 1ppm Rb trên cột anion dùng HNO₃ 0,25M trong methanol (Bảng 1).

Bảng 1: Kết quả tách Ca, Rb và Sr trên cột trao đổi anion Bio-rad AG1- X8

Nguyên tố	Hàm lượng tổng (mg/l)	Hàm lượng trong dung dịch rửa giải (mg/l)	Hàm lượng bị giữ lại trên cột (mg/l)	Hiệu suất tách (%)	Hiệu suất thu hồi (%)
Ca	100,6352	93,3362	10,2042	92,766	102,88
Rb	0,9988	0,0537	0,9447	94,5835	99,16
Sr	0,9983	0,0434	0,9534	95,5023	98,92

Áp dụng tách mẫu giả chứa 100ppm Ca, 1ppm Sr, 1ppm Rb trên cột anion dùng HNO₃ 0,25M trong methanol (Bảng 1). Hiệu suất tách Ca chỉ đạt 90% tuy nhiên hiệu suất thu hồi Sr, Rb đạt trên 95%. Do chỉ cần nồng độ Sr nhỏ hơn 50 lần nồng độ Ca, thì quá trình tách Sr, Rb có thể diễn ra bình thường nên ở điều kiện tách này là có thể chấp nhận được.

Áp dụng các điều kiện tối ưu, tách mẫu chứa 100ppm Ca, 1ppm Sr, 1ppm Rb trên cả hai quy trình: tách Ca ra khỏi hỗn hợp trước sau đó dung dịch thu được chuyển môi trường và nạp lên cột cation. Kết quả (Bảng 2)

Bảng 2: Kết quả tách đồng thời Ca, Rb và Sr trên 2 cột trao đổi anion Bio-rad AG1- X8 và cation Bio-rad AG50-X8.

Nguyên tố	Hàm lượng tổng (mg/l)	Hàm lượng trong dung dịch rửa giải trên cột anionit (mg/l)	Hàm lượng trong dung dịch rửa giải trên cột cationit (mg/l)	Hiệu suất tách (%)	Hiệu suất thu hồi (%)
Ca	100,6352	91,8756	12,0414	91,3083	103,261
Rb	0,9988	0,0488	0,9176	96,59	96,77
Sr	0,9983	0,0525	0,9241	92,5673	97,67

Kết quả (Bảng 2) cho thấy, hiệu suất tách Sr ra khỏi cột anion đạt 94,7%, hiệu suất tách Rb ra khỏi Sr đạt trên 95%, thu hồi Sr trên cả hai cột đạt trên 90%.

3.4. Áp dụng quy trình phân tích một số mẫu thực tế

Bảng 3: Kết quả phân tích một số mẫu nước khoan dầu khí

Mẫu	Rb($\mu\text{g/l}$)	Sr($\mu\text{g/l}$)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	RSD%
M1	170	9573	0,7092	0,42
M2	167	14836	0,7103	0,25
M3	243	28372	0,7121	0,53
M4	120	1980	0,7087	0,41
M5	80	824	0,7072	0,37

Từ kết quả phân tích cho thấy, trong mẫu nước khoan dầu khí, tỷ lệ $^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$ nằm trong khoảng 0,7072-0,7121, tỷ lệ này nằm trong giới hạn của các giếng dầu là từ 0,707 – 0,730.

Để đánh giá độ đúng của phương pháp, tỷ lệ $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ đo được trong dung dịch 100 μg / L của chuẩn SRM 987 là $0,7103 \pm 0,0061$, RSD = 0,42%; và mẫu chuẩn được thực hiện theo quy trình đã nghiên cứu, tỷ lệ $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ là 0,7093; RSD = 0,52%. Như vậy, kết quả phân tích nằm trong giới hạn cho phép của phép đo, đảm bảo yêu cầu phân tích.

5. KẾT LUẬN

Xây dựng quy trình tách tối ưu Sr ra khỏi Rb và Ca trên hai cột trao đổi Bio-Rad AG1-X8 và Bio-Rad AG50-X8 với hiệu suất thu hồi Sr trên cả hai cột là trên 90%, hiệu suất tách Rb ra khỏi Sr đạt trên 96,59%. Áp dụng phân tích một số mẫu nước khoan dầu khí thu được tỉ lệ đồng vị $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nằm trong khoảng 0.7072 – 0.7121.

Tài liệu tham khảo

- [1] S. Chassery, F. E. Grousset, G. Lavaux, and C. R. Quétel, “ $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ measurements on marine sediments by inductively coupled plasma-mass spectrometry,” *Fresenius J. Anal. Chem.*, vol. 360, pp. 230–234, 1998.
- [2] K. S. Luong, “Ứng dụng phương pháp phân tích đồng vị bền ^{18}O và ^2H và cân bằng tỷ lệ đồng vị $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ để xác định nguồn gốc nước đối tượng móng nứt nẻ trong khai thác dầu khí”, *Dầu khí*, số 4/2014.
- [3] E. E. Angino, G. K. Billings, and N. Andersen, “No Title,” vol. 1, pp. 145–153, 1966.
- [4] M. E. dos Santos, H. E. L. Palmieri, and R. M. Moreira, “Testing the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratio measured by ICP-MS as a tracer for inter-well investigation in oil reservoirs,” *EPJ Web Conf.*, vol. 50, p. 02004, 2013.

- [5] K. Notsu, H. Wakita, and Y. Nakamura, "Strontium isotopic composition of oil-field and gas-field waters, Japan," *Appl. Geochemistry*, vol. 3, no. 2, pp. 173–176, 1988.
- [6] K. Ariyama, M. Shinozaki, and A. Kawasaki, "Determination of the geographic origin of rice by chemometrics with strontium and lead isotope ratios and multielement concentrations," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 60, no. 7, pp. 1628–1634, 2012.
- [7] H. Oda, A. Kawasaki, and T. Hirata, "Determination of the geographic origin of brown-rice with isotope ratios of $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$," *Anal. Sci.*, vol. 17, pp. i1627–i1630, 2001.
- [8] Ž. Grahek, K. Košutić, and S. Lulić, "Improved method for the separation of radioactive strontium from various samples by mixed solvent anion exchange," *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 242, no. 1, pp. 33–40, 1999.
- [9] Ž. Grahek, I. Eškinja, K. Košutić, S. Lulić, and K. Kvastek, "Isolation of radioactive strontium from natural samples: Separation of strontium from alkaline and alkaline earth elements by means of mixed solvent anion exchange," *Anal. Chim. Acta*, vol. 379, no. 1–2, pp. 107–119, 1999.

DETERMINATION OF $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ISOTOPIC RATIO IN PETROLEUM DRILLHOLES WATER SAMPLES USING ISOTOPE DILUTION – INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY (ID – ICP MS)

THAI THI THU THUY, NGUYEN THI KIM DUNG*

Faculty of Chemistry, VNU University of Science, 19 Le Thanh Tong, Hoan Kiem, Hanoi, Vietnam

**Analytical Center, Institute for Technology of Radioactive and Rare Elements, 48 Lang Ha, Ha Noi*

Email: Thaithuthuy_t57@hus.edu.vn

Abstract: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratio is one in the useful tool can be gotten the original source value of the product. However, the effect of the interferential signal between ^{87}Rb and ^{87}Sr make error to precision of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. This paper, we use the ion - exchange chromatography to separate Ca, Rb from Sr by Bio-Rad AG1-X8 anion resin and Bio-Rad AG50-X8 cation resin with the recovery of Sr was over 90%. The determination of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio in 5 samples within the range of 0.7072 – 0.7121 was carried out using the isotope dilution technique with adding of ^{86}Sr - enriched isotope, which was measured on an ICP-MS.

Keywords: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, petroleum drill-holes water, ion-exchange chromatography(IC), isotope dilution (ID), ICP-MS