

离子色谱法测定钻井废水中的 Cl^- 、 Br^-

仇黎萍 陈世宏 范佳琳 向晓洁

(中国石油川庆钻探工程有限公司安全环保质量监督检测研究院)

摘 要 利用离子色谱法测定钻井废水中的 Cl^- 、 Br^- , 实验结果表明, 该方法能准确分析测定样品中的 Cl^- 和 Br^- , 相对标准偏差小于 2%。同时该方法降低了干扰因素的影响, 缩短了分析时间, 提高了工作效率, 能对钻井废水中的 Cl^- 和 Br^- 进行有效的分离, 样品的加标回收率达到 87%~109%, 能准确测定 Cl^- 和 Br^- 。同时与硝酸银滴定法测定钻井废水中的 Cl^- 相比较, 当样品中 Br^- 含量小于 Cl^- 和 Br^- 总含量的 10% 时, 两种方法测定 Cl^- 含量的相对偏差小于 5%。

关键词 离子色谱法; 钻井废水; Cl^- ; Br^- ; 测定

DOI: 10.3969/j.issn.1005-3158.2015.02.016

文章编号: 1005-3158(2015)02-0051-03

0 引 言

目前, 测定钻井废水中的 Cl^- 的常用方法为硝酸银滴定法, 钻井废水色度高, 悬浮物含量大, 导致预处理过程复杂, 色度的干扰对滴定终点的判断影响很大, 容易导致测定结果不准确。如果钻井废水中含有 Br^- , 则以目前的预处理手段很难消除 Br^- 对测定 Cl^- 产生的正干扰, 从而导致测定的结果往往是 Cl^- 与 Br^- 的和量。离子色谱法是根据离子交换的原理, 应用薄壳型离子色谱柱快速分离多种离子, 由串联在分离柱后的自再生抑制器去除淋洗液中的强电解质以扣除空白电导值, 再用电导检测器连续检测流出液的电导值, 得到各种离子的色谱峰, 达到分离、定性、定量分析一次完成的目的^[1-2]。离子色谱法操作过程简单、快速、方便, 测定结果准确可靠, 用离子色谱法可以准确测定钻井废水中的 Cl^- 、 Br^- ^[3]。

1 实 验

1.1 仪器与试剂

PIC-10 型离子色谱仪; YSA8 型阴离子分离柱。

氯标准储备液: 称取基准 NaCl 在 500°C 灼烧 30 min 后置于干燥器中冷却, 称取 1.648 5 g 用水溶解, 稀释至 1 000 mL, 浓度 (Cl^-) = 1.0 mg/mL。

溴标准储备液: 称取 1.489 2 g 已于 105°C 烘干 2 h 的 KBr , 用水溶解并稀至 1 000 mL, 浓度 (Br^-) = 1 mg/mL。

阴离子淋洗储备液: 0.24 mol/L Na_2CO_3 , 准确称取 25.4 g Na_2CO_3 , 用水溶解并定容至 1 000 mL;

0.30 mol/L NaHCO_3 , 准确称取 25.5 g NaHCO_3 , 用水溶解并定容至 1 000 mL。

阴离子淋洗液: 取 8 mL Na_2CO_3 溶液和 6 mL NaHCO_3 溶液置于 1 000 mL 容量瓶中定容。

试验所用药品均为分析纯以上; 试验用水为去离子水。

1.2 色谱条件

淋洗液为 Na_2CO_3 : NaHCO_3 = 4 : 3 (体积比) 混合液; 淋洗液流速为 1.3 mL/min; 进样量 100 μL ; 抑制电流 50 mA; 恒流泵最高压力 30 MPa, 最低压力 0。

1.3 样品处理

由于钻井废水悬浮物含量高, 色度高, 有机物含量大, 直接进样分析将堵塞及损害阴离子色谱分析柱, 故分析前应将水样进行预处理。取钻井废水水样适量用去离子水稀释到合适浓度, 将水样经 0.22 μm 微孔滤膜过滤后, 通过 C_{18} 柱去除有机物的干扰, 然后取适量样品进样分析^[4-5]。

2 结果与讨论

2.1 线性方程及相关系数

配制一系列 Cl^- 、 Br^- 的标准溶液, Cl^- 的浓度分别为 0, 1.00, 3.00, 6.00, 12.00, 18.00 mg/L, Br^- 的浓度分别为 0, 0.20, 0.50, 1.00, 2.00, 5.00 mg/L。在离子色谱工作条件下, 测定 Cl^- 、 Br^- 的标准溶液, 得到 Cl^- 、 Br^- 标准曲线见图 1。可见, 在所测定范围内, Cl^- 、 Br^- 的浓度与峰面积呈较好的线性关系, 相关系数均大于 0.999。

仇黎萍, 1999 年毕业于江汉石油学院环境工程专业, 现为中国石油川庆钻探工程有限公司安全环保质量监督检测研究院环境监测中心环境监测室主任, 主要从事环境水、气、声等监测分析及职业病防治检测方面的研究工作。通信地址: 重庆市江北区大石坝大庆村红石支路重庆环境监测所, 400021

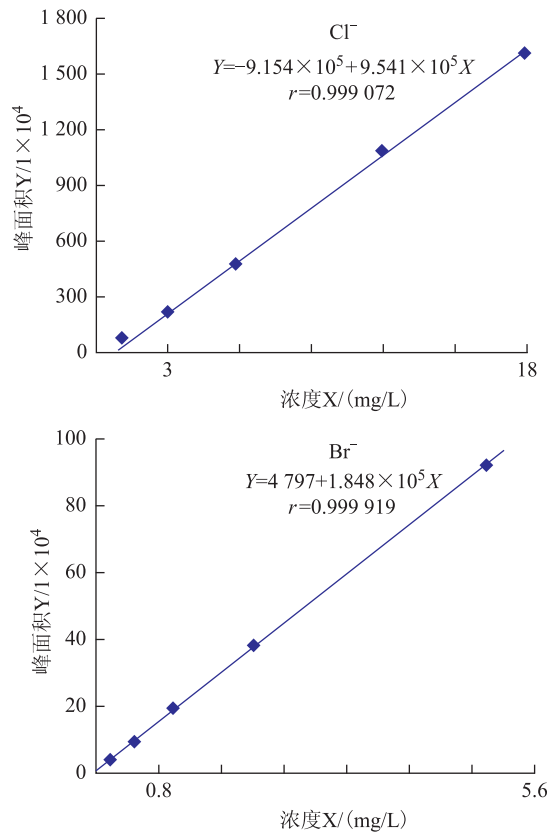


图 1 Cl^- 、 Br^- 标准曲线

2.2 方法准确度与精密度

对 Cl^- (编号 201828)、 Br^- (编号 205404) 标样, 平行测定 5 次, 结果见表 1。结果表明本分析系统能准确测定样品中的 Cl^- 、 Br^- , 并且有很好的重现性, 准确度与精密度均满足质控的要求。

表 1 测定 Cl^- 、 Br^- 的准确度与精密度

Cl ⁻ (真值为 7.01±0.34 mg/L)			
测定值/ (mg/L)	平均值/ (mg/L)	标准偏差/ (mg/L)	相对标准 偏差/%
7.14	7.15	0.04	0.6
7.09			
7.16			
7.19			
7.15			
Br ⁻ (真值为 2.49±0.07 mg/L)			
测定值/ (mg/L)	平均值/ (mg/L)	标准偏差/ (mg/L)	相对标准 偏差/%
2.53	2.49	0.04	1.6
2.46			
2.52			
2.48			
2.45			

2.3 样品回收率的测定

对钻井废水进行预处理后采用离子色谱法分析水样中 Cl^- 、 Br^- 的含量, 并用从环境保护部标准样品研究所购买的标样进行加标回收率的测定, 钻井废水中 Cl^- 、 Br^- 的测定与加标回收率, 钻井废水中 Cl^- 、 Br^- 的测定与加标回收率见表 2^[6-7]。

表 2 钻井废水中 Cl^- 、 Br^- 的测定与加标回收率

Cl^-				
本底值/ (mg/L)	稀释 倍数	取样体积/ (mL)	加标量/ (μg)	回收率/ %
2 643	200	10.0	100	107
8 721	500	10.0	100	102
125	10	10.0	100	91.2
869	100	10.0	100	109
16 523	1 000	10.0	100	87.3
Br^-				
本底值/ (mg/L)	稀释 倍数	取样体积/ (mL)	加标量/ (μg)	回收率/ %
7 682	500	10	100	92.1
5.28	—	10	100	96.7
1.22	—	10	10	102
89.3	10	10	100	108
23.5	5	10	100	88.4

由表 2 可知, 钻井废水的加标回收率在 87.3%~109%。

2.4 与硝酸银滴定法的比较

现目前测定钻井废水中 Cl^- 的含量通常使用硝酸银滴定法, 而样品预处理的方法只能去除钻井废水中大量的悬浮物、硫化物及有机物等, 并不能有效去除 Br^- 的干扰, 如果钻井废水中含有 Br^- , 则 Br^- 将对分析测定 Cl^- 含量产生正干扰, 虽然对样品进行加标回收率的测定, 结果显示回收率能达到 90%~105%, 达到质控要求, 但实际上并不能因此判断 Cl^- 分析测定的准确性。离子色谱法根据不同的出峰时间及峰面积能准确的分析测定 Cl^- 和 Br^- 的含量, 某钻井废水 Cl^- 、 Br^- 含量见图 2。

用离子色谱法与硝酸银滴定法分别测定钻井废水中的 Cl^- 、 Br^- 的含量, 两种方法的测定结果对比, 见表 3。

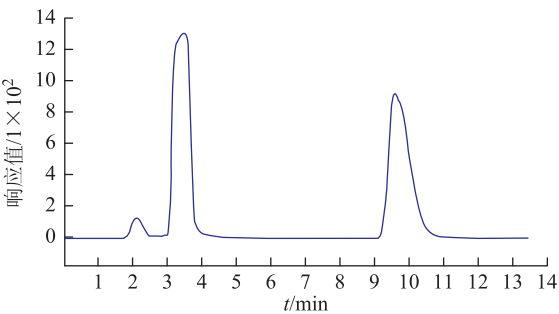


图 2 某钻井废水 Cl⁻、Br⁻ 含量的谱图

表 3 离子色谱法与硝酸银滴定法测定 Cl⁻、Br⁻ 含量的比较

离子色谱法		硝酸银滴定法	两种方法中 Cl ⁻ 相对偏差/%
Cl ⁻ / (mg/L)	Br ⁻ / (mg/L)	Cl ⁻ 、Br ⁻ 总含量 / (mg/L)	
2 830	8 540	11 320	—
6 526	1 385	7 790	8.8
5 659	9.63	5 586	0.6
138	5.26	149	4.2
735	45.7	802	4.4
8 742	153	8 597	0.8
12 530	1 326	13 398	3.3

由表 3 可看出,当钻井废水中 Br⁻ 含量较高时,硝酸银滴定法分析测定 Cl⁻ 含量将存在较大误差。

3 结 论

钻井废水经过稀释后,分别通过 0.22 μm 微孔滤

膜过滤去除颗粒物,再通过 C₁₈ 柱去除有机物的干扰后,用 Na₂CO₃ : NaHCO₃ = 4 : 3 混合液作为淋洗液,利用离子色谱仪分析测定样品中的 Cl⁻、Br⁻ 含量,结果准确,精密度及加标回收率达到质控的要求。同时将该方法和硝酸银滴定法进行对比,实验结果表明,当钻井废水中 Br⁻ 含量大于 Cl⁻、Br⁻ 总含量的 10% 时,用硝酸银滴定法测定 Cl⁻ 含量存在较大误差,而离子色谱法能有效分离 Cl⁻、Br⁻。

参 考 文 献

[1] 牟世芬,刘克纳.离子色谱方法及应用[M].北京:化学工业出版社,2000.

[2] 丁晓静,牟世芬.离子色谱中的样品前处理技术[J].环境化学,2001,20(5):507.

[3] 时艳,李东雷,刘玺祥,等.离子色谱法测定土壤中氯、溴[J].吉林地质,2004,23(4):101-105.

[4] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法(第四版)(增补版)[M].北京:中国环境科学出版社,2002.

[5] 王少明,荀其宁,许峰.离子色谱分析的样品前处理方法[J].化学分析计量,2005,14(4):59-62.

[6] 翟家骥.离子色谱技术在污水监测中的应用和发展趋势[J].化学分析计量,2010,19(1):87-90.

[7] 陈刚,张洪翼.离子色谱法测定盐卤水中溴离子试验[J].现代农业科技,2010,12(3):17-18.

(收稿日期 2014-08-20)
(编辑 李 娟)

全国碳交易市场 2016 年启动

在 2 月 4 日举行的中国碳排放交易高层论坛上,国家发展和改革委员会气候司国内政策和履约处处长蒋兆理表示,我国将在 2016 年启动全国碳市场。全国碳交易市场的首批行业企业将由电力、冶金、有色、建材、化工等 5 个传统制造业和航空服务业,年排放量大于 2.6 万 t 的企业构成,碳市场排放量可能涉及 30 亿~40 亿 t。如果仅考虑现货,交易额预计可达 12 亿~80 亿元;如果进一步考虑期货,交易额将大幅增加,活跃性也将大幅提升,交易金额将达 600 亿~4 000 亿元。

自 2013 年 6 月以来,我国相继在深圳、北京、上海、天津、广东、湖北、重庆等地建立了 7 个碳交易市场,这一系列交易试点拉开了我国碳交易从无到有的序幕。国家发展改革委气候司副司长孙翠华此前表示,7 省市的碳交易试点都明确了交易范围,设定了控制碳排放的目标,建立了碳排放的核查体系,也建立了注册登记系统和交易平台,并开展了相关能力建设,试点进展顺利,成绩显著。

随着碳交易试点的顺利推进,加快建立全国碳排放交易市场也被提上了议事日程。2014 年 9 月,国家发展改革委印发《国家应对气候变化规划(2014—2020 年)》,明确提出将继续深化碳排放权交易试点,加快建立全国碳排放交易市场。

蒋兆理在发言中透露,全国碳市场建设大致可以分为 3 个阶段。其中,2014—2016 年为前期准备阶段。这一阶段是全国碳市场建设的关键时期,必须明确时间表、路线图、责任人、检验标准,使所有工作均按照施工图推进。2016—2019 年是全国碳交易市场的正式启动阶段,这一阶段将全面启动涉及所有碳市场要素的工作,检验碳市场这个“机器”的运转情况,但不会让“机器”达到最大运行速度。2019 年以后,我国将启动碳市场的“高速运转模式”,使碳市场承担温室气体减排的最核心的作用。

(摘编自 经济日报 2015-02-10)