

离子色谱法测定油田采出水中总氮和总磷

赵慧, 谢陈鑫, 李肖琳, 秦微, 张艳芳

(中海油天津化工研究设计院, 天津 300131)

摘要: 油田采出水经光电催化氧化法处理后, 有机物和油被充分降解, 用离子色谱法测定 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 5次测定结果的RSD为3.1%~5.8%。该方法测定出水中 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 质量浓度可代表除油处理后原水中总氮、总磷质量浓度, 与分光光度法测定原水中总磷、总氮的结果相比, 重现性好、耗时少。

关键词: 总氮; 总磷; 光电催化氧化法; 离子色谱法; 油田采出水

中图分类号: O657.7⁺⁵ 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2014)03-0041-03

Determination of TN and TP in Oilfield Produced Water by Ion Chromatography

ZHAO Hui, XIE Chen-xin, LI Xiao-lin, QIN Wei, ZHANG Yan-fang

(CNOOC Tianjin Chemical Research & Design Institute, Tianjin 300131, China)

Abstract: Oilfield produced water was treated by photo catalytic oxidation in which organic matter and oil was fully degraded, NO_3^- and PO_4^{3-} were determined by ion chromatography. The results showed that the RSDs were 3.1% and 5.8% respectively by 5 times determinations. Ion chromatography method for determination of NO_3^- and PO_4^{3-} concentration could represent concentration of total nitrogen and total phosphorus in raw water. Compared with spectrophotometric method, it showed good reproducibility, less time-consuming.

Key words: Total nitrogen; Total phosphorus; Photoelectro catalytic oxidation; Ion chromatography; Oil-field produced water

20世纪90年代以来, 仪器分析已成为环境监测领域一个重要发展趋势。离子色谱作为液相色谱的一种, 以快捷、灵敏度高、选择性好等优点, 在无机阴、阳离子及部分有机阴、阳离子的分析中得到广泛应用。用该方法检测生活饮用水^[1-3]、垃圾渗滤液^[4]、大气降水^[5-6]以及含油废水^[7-8]中无机阴离子已有报道。样品预处理一般采用前处理小柱(Dionex OnGuard II, SPE萃取柱)将污染物从水体中分离, 拓宽了离子色谱的应用领域, 可此类小柱价格高, 且只是将污染物转移, 并没有将其彻底分解。

油田采出水具有含油量高、成分复杂、矿化度高、温度高、处理难度大等特点^[9-11]。光电催化氧化法在处理油田采出水方面的优势逐步引起人们重视^[12-13], 该技术集成了光催化氧化和电催化氧化过程, 通过产生一系列含氧的氧化性物质, 如超

氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)、过氧化氢(H_2O_2)和羟基自由基($\cdot\text{OH}$)等, 实现有机污染物的分解和矿化^[14]。今采用预处理与光电催化氧化组合工艺产生的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)将有机污染物彻底氧化为无机小分子, 用离子色谱法测定水中的总氮、总磷, 操作简单、便捷。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

ICS-1500型离子色谱仪, ASRS阴离子型微膜抑制器(4 mm), 电导检测器, IONPAC AS19型超

收稿日期: 2013-10-24; 修订日期: 2014-03-02

基金项目: “光电催化氧化技术的工程应用研究”基金资助项目(CNOOC-KJ125 ZDXM 26 TJY 02 TJY 2013-02)

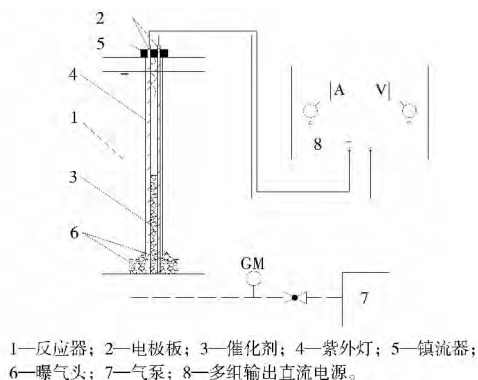
作者简介: 赵慧(1982—), 女, 河北石家庄人, 工程师, 研究生, 主要研究方向为工业水处理。

大容量阴离子分析柱, AG19型前置保护柱, REC-30型淋洗液自动发生器(含高纯KOH阴离子淋洗液), DIONEX公司; 0.45 μm的离子色谱过滤小柱, 天津市富集科技有限公司; 超纯水机, 默克密理博。

20 mmol/L的氢氧化钾溶液; 氢氧化钾、硝酸银、盐酸、氯化钡、甲基红、碳酸钠、氨水、氢氧化钠、碱性过硫酸钾、硝酸钾(分析纯), 天津市化学试剂三厂; 超纯水(25℃下, 电阻率 > 18.2 MΩ·cm)。

1.2 工艺流程

油田采出水经物理、化学法, 除去其中大部分浮油及部分溶解油, 降低COD值后, 进入光电催化氧化反应器(见图1), 进行一系列的氧化、还原反应。处理后的废水中, 油和难降解的大分子有机物转化为小分子物质和无机物, 原水中的无机氮、无机磷以及有机氮、有机磷全部转化为NO₃⁻、PO₄³⁻, 且整个反应过程中不削减或增加含氮、磷的物质。



1—反应器; 2—电极板; 3—催化剂; 4—紫外灯; 5—镇流器; 6—曝气头; 7—气泵; 8—多组输出直流电源。

图1 光电催化氧化反应器

Fig. 1 Photoelectrocatalytic oxidation reactor

1.3 NO₃⁻、PO₄³⁻测定原理

进样后, 样品溶液与分析柱进行离子交换, 样品中的NO₃⁻、PO₄³⁻被保留在柱子上。用KOH溶液作淋洗液, 柱上的阴离子被OH⁻置换并从柱上被洗脱。淋出液经过化学抑制器, 将来自淋洗液的背景电导抑制到最小, 使之进入电导池后有较大的可准确测量的电导信号。

1.4 样品测定

色谱条件: 20 mmol/L的氢氧化钾溶液作淋洗液, 流量1.0 mL/min, 进样体积25 μL。

试验步骤: 将光电催化氧化出水样品稀释10倍, 吸取适量经0.45 μm滤膜过滤的样品溶液至1 mL进样针中, 待仪器运行稳定后测定。

2 结果与讨论

2.1 油田采出水中有机物及油测定

分别测定3批次原水和经物化法除油、光电催化氧化处理后的出水。采用红外分光光度法测定样品中的油^[15], 重铬酸钾法测定样品中的COD值, 结果见表1。

由表1可知, 油田采出水经物理化学法和光电催化氧化处理后, 水体中污染物和油类物质被充分降解。因此, 出水样品不会对离子色谱的分离柱造成严重损害。

2.2 标准曲线的绘制

配制NO₃⁻、PO₄³⁻质量浓度分别为0.500 mg/L、2.50 mg/L、5.00 mg/L、25.0 mg/L、50.0 mg/L的标准系列, 并依次测定, 以质量浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标, 绘制标准曲线。回归方程分别为NO₃⁻: $Y = 0.165X - 2.15 \times 10^{-2}$, 相关系数为0.999 8; PO₄³⁻: $Y = 8.12 \times 10^{-2}X - 2.17 \times 10^{-2}$, 相关系数为0.999 6。

表1 有机物及油测定结果

Table 1 The determination results of organic matter and oil

批次	1		2		3	
	COD	油	COD	油	COD	油
1 原水	274	29	279	25	301	27
光电催化氧化出水	8	0.1	8	—	7	—
2 原水	297	35	303	32	315	36
光电催化氧化出水	6	0.5	8	0.9	6	0.2
3 原水	285	27	291	29	300	28
光电催化氧化出水	5	0.5	9	0.3	7	—

2.3 实际水样的测定

3个批次的油田采出水经物理、化学法及光电

催化氧化反应器处理后,用离子色谱法测定水中 NO_3^- 和 PO_4^{3-} ; 3 个批次的油田采出水原水参照文献 [15] 用分光光度法测定水中总氮和总磷,每个样品平行测定 5 次,结果见表 2 和表 3。

由表 2 可知,离子色谱法测定 NO_3^- 和 PO_4^{3-} 5 次测定结果的 RSD 为 3.1% ~ 5.8%。由表 3 可知,分光光度法测定原水中总磷、总氮 5 次测定结

果的 RSD 为 7.2% ~ 10.9%。试验表明,油田采出水经物化法除油和光电催化氧化反应器处理后,污染物被排除或降解,总氮、总磷质量浓度未被改变;离子色谱法测定出水中 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 质量浓度可以代表经除油处理后原水中总氮、总磷浓度,且离子色谱法的相对偏差和 RSD 均较光度法的相关指标值低,说明离子色谱法的重现性更好,结果可靠。

表 2 离子色谱法对采出水的测定结果

Table 2 Test results of ion chromatography

项目批次	NO_3^-				PO_4^{3-}			
	测定值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	平均值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	相对偏差 /%	RSD /%	测定值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	平均值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	相对偏差 /%	RSD /%
1	5.15	5.01	2.8	3.1	8.61	9.01	-4.4	3.6
	5.17		3.2		9.05		0.4	
	4.99		-0.4		8.78		-2.6	
	4.81		-4.0		9.23		2.4	
	4.92		-1.8		9.40		4.3	
2	4.79	4.95	-3.2	5.8	10.4	11.1	-6.3	5.4
	4.61		-6.9		11.9		7.2	
	5.11		3.2		10.9		-1.8	
	4.89		-1.2		11.6		4.5	
	5.35		8.1		10.9		-1.8	
3	4.85	4.58	5.9	5.3	10.3	9.81	5.0	4.8
	4.37		-4.6		9.85		0.4	
	4.29		-6.3		10.2		4.0	
	4.76		3.9		9.51		-3.1	
	4.61		0.7		9.19		-6.3	

表 3 分光光度法对原水中总氮和总磷的测定结果

Table 3 Test results of chemical method

项目批次	总氮				总磷			
	测定值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	平均值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	相对偏差 /%	RSD /%	测定值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	平均值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	相对偏差 /%	RSD /%
1	4.19	4.83	-12.7	7.7	9.89	8.91	11.0	8.1
	5.15		7.3		8.01		-10.1	
	4.99		4.0		9.27		4.0	
	4.89		1.9		8.48		-4.8	
	4.91		2.3		8.91		0	
2	4.78	5.21	-8.1	8.2	9.30	10.5	-11.4	7.9
	5.63		8.2		11.5		9.5	
	5.14		-1.2		10.5		0	
	4.82		-7.3		10.9		3.8	
	5.67		9.0		10.1		-3.8	
3	5.61	5.01	12.2	10.9	9.39	10.0	-6.1	7.2
	4.39		-12.2		10.8		8.0	
	5.54		10.8		10.2		2.0	
	4.87		-2.6		10.5		5.0	
	4.63		-7.4		9.11		-8.9	

(下转第 59 页)

由表2可知,2008—2012年,白云机场飞机大气污染物排放量呈逐年上升趋势,其中氮氧化物、一氧化碳是飞机起降过程中主要排放污染物,两者占污染物排放总量的92.0%以上。

3 与机动车大气污染物排放量比较

飞机大气污染物排放是移动排放源之一,由《广州市机动车污染防治年报》获取2010—2012年广州市机动车一氧化碳、氮氧化物、PM₁₀、碳氢化合物排放量,与机动车排放量相比,结果见表3。

表3 白云机场飞机大气污染物排放量与广州市机动车排放量的比值 %

Table 3 Ratio of the airplane emission in Baiyun airport to the motor vehicle emission in Guangzhou %

年份	一氧化碳	氮氧化物	PM ₁₀	碳氢化合物
2010	0.36	3.71	0.23	0.35
2011	0.41	3.95	0.26	0.40
2012	0.46	4.31	0.29	0.45

由表3可见,一氧化碳、PM₁₀、碳氢化合物这3种飞机大气污染物排放量与机动车排放量的比值

(上接第43页)

3 结语

油田采出水经物理、化学除油和光电催化氧化后,污染物被排除或降解,总氮、总磷浓度未发生明显改变,用离子色谱法测定,其结果与分光光度法测定油田采出水原水相比,两者无显著性差异。分光光度法测定总氮、总磷至少需3.5 h,而油田采出水经预处理、光电催化氧化后用离子色谱法测定,只需1 h左右。离子色谱法代替分光光度法测定水中总氮、总磷,精密度良好,效率高,重现性好且耗时少。

[参考文献]

- [1] 武开业,任文祥,薛鹏程,等. 测定矿泉水中的氯离子和硫酸根离子[J]. 现代仪器, 2009, 15(1): 70-71.
- [2] 杜涛,王莹,高超,等. 离子色谱法测定饮用水中无机阴离子[J]. 沈阳师范大学学报:自然科学版, 2011, 29(2): 260-263.
- [3] 袁国新. 离子色谱法测定自来水中四种阴离子[J]. 环境科学与管理, 2012, 37(B12): 102-104.
- [4] 王旭梅,王世平,李光宇. 离子色谱法测定城市生活垃圾渗沥水中阴离子[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2009, 41(11): 250-252.

均在0.5%以下,氮氧化物的比值也在5%以下。值得注意的是,4种污染物飞机大气污染物排放量与机动车排放量的比值均逐年上升。

4 结语

白云机场飞机大气污染物排放量随客运量的增长呈逐年上升趋势,其中氮氧化物、一氧化碳是飞机起降过程中主要排放污染物,两者占飞机大气污染物排放的92.0%以上。与机动车大气污染物排放量相比,飞机的排放量较小,在现阶段仍应以机动车作为移动源污染控制的重点。不过文中所述飞机大气污染物排放量与机动车排放量的比值逐年上升,应引起重视。

[参考文献]

- [1] 周杨,范绍佳. 飞机起降过程污染物排放对机场周边大气环境影响研究回顾与进展[EB/OL]. (2013-04-12) [2014-06-15] <http://www.paper.edu.cn/releasepaper/content/201304-289>.
- [2] 张礼俊,郑君瑜,尹沙沙,等. 珠江三角洲非道路移动源排放清单开发[J]. 环境科学, 2010, 31(4): 886-891.
- [5] 吕立群. 离子色谱法测定大气降水中的氟离子、乙酸、甲酸、氯离子、硝酸根和硫酸根离子[J]. 中国环境监测, 2011(5): 21-23.
- [6] 叶峰. 离子色谱法和分光光度法测定降水中硫酸根的比较[J]. 北方环境, 2011(6): 144-145.
- [7] 胡锦英,赵丹,王浩然,等. 离子色谱法测定中原油田水中的阴离子[J]. 沈阳师范大学学报(自然科学版), 2010, 28(3): 416-419.
- [8] 郭庭秀. 油田水中F⁻、Cl⁻、Br⁻、NO₂⁻、SO₄²⁻的离子色谱分析[J]. 现代科学仪器, 2002(6): 12-14.
- [9] 刘建兴,袁国清. 油田采出水处理技术现状及发展趋势[J]. 工业用水与废水, 2007, 38(5): 20-23.
- [10] 王素芳,林蓓,吴涛,等. 高含盐采油污水特性研究[J]. 工业水处理, 2011, 31(8): 45-47.
- [11] 邓述波,周抚生,余刚,等. 油田采出水的特性及处理技术[J]. 工业水处理, 2000, 20(7): 10-12.
- [12] 徐萌. 油田采出水电化学深度处理装置的研究[D]. 天津:天津理工大学, 2010.
- [13] 邱晨. 电化学技术在处理油田采出水中的应用研究[D]. 天津:天津理工大学, 2009.
- [14] 王晓囡,滕厚开,谢陈鑫,等. 光电催化氧化法降解杀菌剂废水的研究[J]. 工业水处理, 2011, 31(5): 62-66.
- [15] 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[M]. 4版. 北京:中国环境科学出版社, 2002.