

# 光度法及离子色谱法测定驱油剂中硫酸根含量 ——联合运用盐析法及活性炭吸附法除去其 复杂有机物基体干扰

张信凤<sup>1</sup>, 侯晓玲<sup>2</sup>, 黎 薇<sup>2</sup>, 王 维<sup>1</sup>

(1. 成都理工大学 材料与化学化工学院, 成都 610059; 2. 四川大学 化学学院, 成都 610064)

**摘要:**提出了一种简单、快速的盐析与活性炭吸附混合法,用于去除铬酸钡光度法及离子色谱法测定驱油剂中硫酸根时复杂的有机物基体干扰。考察了样品处理方法、盐种类、盐用量、活性炭用量对基体去除效果的影响。发现使用盐析与活性炭吸附混合法且盐、活性炭质量浓度分别为60,40 g·L<sup>-1</sup>时具有最佳的去除基体干扰效果。方法用于5种驱油剂样品的预处理,并与铬酸钡间接光度法及离子色谱结合用于硫酸根的测定,两种方法测定结果吻合良好。

**关键词:**硫酸根; 驱油剂; 光度法; 离子色谱法; 盐析; 活性炭吸附

**中图分类号:** O657      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1001-4020(2011)08-0882-03

## Photometric and Ion Chromatographic Determination of Sulfate in Deoiling Agents with Elimination of Complex Organic Matrix Interference by Combined Use of Salting-out and Active Carbon Adsorption

ZHANG Xin-feng<sup>1</sup>, HOU Xiao-ling<sup>2</sup>, LI Wei<sup>2</sup>, WANG Wei<sup>1</sup>

(1. College of Materials, Chemistry and Chemical Engineering, Chengdu University of Science and Engineering, Chengdu 610059, China;

2. College of chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

**Abstract:** In order to determine sulfate in deoiling agents by BaCrO<sub>4</sub>-photometry or ion chromatography, a simple and fast method for elimination of the complex organic matrix interference was proposed by the combined use of salting-out and active carbon adsorption. Optimum conditions for matrix separation were tested, including sample pretreatment methods, sort and amount of salts and active carbon used in the separation. It was found that effective separation was achieved by the combination of salting-out and active carbon adsorption. Optimum mass concentrations of salt (NaCl for photometry and NH<sub>4</sub>OAC for IC) and active carbon were found to be 60, 40 g·L<sup>-1</sup> respectively. Contents of five samples of deoiling agents were determined by applying the proposed separation, and consistent results were obtained between photometric and IC methods.

**Keywords:** Sulfate ion; Deoiling agents; Photometry; Ion chromatography; Salting-out; Active carbon absorption

驱油剂是在石油开采过程中用于降低油水界面

的表面张力得以提高采收率的一种表面活性剂<sup>[1-2]</sup>。由于驱油剂在油开采过程中独特的作用和地位,其质量指标也备受人们的关注。其中,硫酸根也是影响其质量指标的重要因素,但其测定往往受到复杂的有机基体成分的干扰。测定硫酸根的方法主要有间接铬酸钡分光光度法(HJ/T 342-2007)、离子色

收稿日期: 2011-04-24

基金项目: 成都理工大学引进人才基金(NO. HM0027)

作者简介: 张信凤(1983-),男,福建永泰人,讲师,主要研究方向为光谱及色谱分析。



谱法<sup>[3]</sup>、间接原子吸收光谱法<sup>[4]</sup>及间接原子荧光光谱法<sup>[5]</sup>。然而,驱油剂中的主要成分石油磺酸盐由于其物理化学性质与硫酸盐相近,会对硫酸根的非色谱法测定造成很大的干扰。离子色谱法虽能用于石油磺酸盐及硫酸盐的分别测定,但驱油剂经水溶、 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤后仍为浑浊的溶液,难以实现对其分析。因此,需建立一种简便、快速的样品前处理技术以除去驱油剂中的复杂有机基体成分。

盐析法常用于目标物如蛋白质、核酸、多肽的分离、提纯<sup>[6]</sup>,而活性炭吸附法则常用于环境中有机污染物的处理,并取得了良好的效果<sup>[7]</sup>。本工作将盐析法和活性炭吸附法相结合,引入作为驱油剂中样品基体去除的技术,并用间接铬酸钡分光光度法及离子色谱法测定驱油剂样品中硫酸根的含量。

## 1 试验部分

### 1.1 仪器与试剂

Vis 7200 分光光度计;ICS-290 离子色谱仪;AS 14 离子色谱柱。

硫酸根标准溶液: $1\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,称取无水硫酸钠  $1.479\ 2\ \text{g}$ ,用少量水溶解后转移至  $1\ \text{L}$  容量瓶中,用水稀释至刻度。

铬酸钡悬浊液:称取铬酸钾  $19.44\ \text{g}$  与氯化钡  $24.44\ \text{g}$ ,分别溶于  $1\ \text{L}$  蒸馏水中,加热至沸腾,将两溶液倒入  $3\ \text{L}$  烧杯中,生成黄色沉淀。待沉淀下降后,倒去上层清液,沉淀经定量滤纸过滤留于滤纸上,用蒸馏水洗涤直至洗涤液看不到黄色。将洗涤后的铬酸钡沉淀溶于  $1\ \text{L}$  水中,使其成悬浊液,使用前摇匀。

试剂均为优级纯,试验用水为二次蒸馏水。

### 1.2 测定条件

分光光度法:测定波长为  $420\ \text{nm}$ , $1\ \text{cm}$  石英比色皿。

离子色谱法:IonPac AS14 阴离子色谱柱 ( $4\ \text{mm}\times 250\ \text{mm}$ ),IonPac AG14 保护柱 ( $4\ \text{mm}\times 50\ \text{mm}$ ),淋洗液为  $3\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  碳酸钠溶液与  $1\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  碳酸氢钠溶液的混合溶液,淋洗液流量为  $1.2\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,等度洗脱,进样量为  $50\ \mu\text{L}$ ,柱温为  $30\ ^\circ\text{C}$ 。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 样品处理

称取样品  $4.000\ 0\ \text{g}$ (泡沫剂为  $12.000\ 0\ \text{g}$ )于  $100\ \text{mL}$  烧杯中,加热水  $50\ \text{mL}$  溶解后转移至

$100\ \text{mL}$  容量瓶中,用二次蒸馏水定容至  $100\ \text{mL}$ 。

1) 光度法:取样品溶液  $50.00\ \text{mL}$ ,加入氯化钠约  $3\ \text{g}$ ,待沉淀析出完全后过滤,向滤液中加入活性炭粉末约  $2\ \text{g}$ ,摇匀,放置  $10\ \text{min}$  后再次过滤,所得滤液为待测溶液。

2) 离子色谱法:将氯化钠改用乙酸铵,最后所得的滤液需在  $200\ ^\circ\text{C}$  电热板上蒸干以除去乙酸铵,将残渣用适量水溶解,转移至  $50\ \text{mL}$  容量瓶中,并用水定容至刻度后作为待测溶液。

#### 1.3.2 测定方法

1) 光度法:取  $10.00\ \text{mL}$  处理后的样品溶液,置于  $150\ \text{mL}$  锥形瓶中,加入二次蒸馏水  $40\ \text{mL}$ ;向样品溶液及标准溶液系列中加入  $2.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  盐酸溶液  $3\ \text{mL}$ ,将锥形瓶置于电热板上加热煮沸  $5\ \text{min}$  左右,加铬酸钡悬浊液  $2.5\ \text{mL}$ ,再煮沸  $5\ \text{min}$ ;取下锥形瓶,待稍冷却后,向各瓶加入氨水(1+1)溶液至呈柠檬黄,过量  $2$  滴;待溶液冷却后,用慢速定性滤纸过滤,滤液收集于  $50\ \text{mL}$  容量瓶中,用蒸馏水洗涤锥形瓶及滤纸各  $3$  次,用蒸馏水稀释至刻度后,用  $1\ \text{cm}$  石英比色皿,在  $420\ \text{nm}$  波长处,以试剂空白为参比进行测定。

2) 离子色谱法:将处理好的样品溶液适当稀释,经  $0.45\ \mu\text{m}$  滤膜过滤后按色谱条件直接测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品前处理方法的选择

样品用水溶解后为浑浊的沥青色溶液,因此需选择一种合适的前处理方法。考察了  $3$  种盐析法、活性炭吸附法及盐析与活性炭吸附混合法。结果表明:经活性炭吸附法处理后样品为浑浊的溶液,故样品溶液吸光度较大;经盐析法处理后的样品溶液为澄清的黄色溶液,仍没达到有效地去除基体的效果;将盐析法与活性炭吸附法结合处理的溶液,基本上为无色的澄清溶液,在  $420\ \text{nm}$  波长处测得吸光度基本为零,说明去除基体的效果好。试验采用盐析与活性炭吸附混合法对样品进行前处理。

### 2.2 盐种类及用量的选择

考察了氯化钠、碳酸氢钠、碳酸氢铵及乙酸铵去除驱油剂基体的效果。结果表明:碳酸氢钠和碳酸氢铵去除驱油剂的效果不好,处理后的溶液呈浑浊状态;氯化钠和乙酸铵去除基体的效果较好,处理后的溶液呈澄清状态。由于乙酸铵具有缓冲性能不利于分光光度法测定时酸度的调节,因此,采用了光度

法测定时用氯化钠处理样品溶液,而离子色谱法测定时为了避免氯离子的干扰采用乙酸铵处理样品溶液。并考察了氯化钠用量对样品处理效果的影响。结果表明:随着氯化钠用量的增加,驱油剂样品析出的沉淀量逐渐增多,过滤后样品溶液的吸光度逐渐降低。当氯化钠用量达到  $60 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时,过滤样品溶液开始变得澄清,吸光度达到最低值。试验选择氯化钠用量为  $60 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

### 2.3 活性炭用量的选择

经氯化钠溶液或乙酸铵处理过滤后的样品溶液仍为深黄色,不利于分光光度法测定,因此需用活性炭进一步去除基体。在  $70 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  以内对活性炭用量进行选择,结果表明:经活性炭处理后的样品溶液基体吸光度随着活性炭用量增加而降低,当活性炭用量大于  $40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时,样品溶液基体的吸光度达到最低。试验选择活性炭的用量为  $40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

### 2.4 样品分析

经盐析和活性炭混合法预处理样品后,用分光光度法和离子色谱法测定了 5 种驱油剂中硫酸根,其结果(质量分数)见表 1。

表 1 驱油剂中硫酸根含量的测定结果

Tab. 1 Analytical results of  $\text{SO}_4^{2-}$  in of deoiling agents samples

样品	分光光度法测定值	离子色谱法测定值	%
石油磺酸盐驱油剂 1	$2.37 \pm 0.07$	$2.22 \pm 0.01$	
石油磺酸盐驱油剂 2	$0.94 \pm 0.01$	$0.98 \pm 0.01$	
石油磺酸盐驱油剂 3	$2.84 \pm 0.02$	$3.03 \pm 0.01$	
石油磺酸盐驱油剂 4	$2.77 \pm 0.04$	$2.60 \pm 0.06$	
驱油用泡沫剂	$0.077 \pm 0.003$	$0.070 \pm 0.002$	

表 1 的测定结果表明:两种方法的结果吻合良好。因此,盐析和活性炭混合法用于驱油剂样品的预处理是可行的。驱油泡沫剂中硫酸根含量较低,石油磺酸盐驱油剂中硫酸根含量较高。向样品中加入与测定值等量的硫酸根,测得的回收率在  $98\% \sim 105\%$  之间。由图 1 的离子色谱图可见:驱油剂样品溶液的共存离子没有对硫酸根测定造成干扰。

本工作建立了盐析和活性炭吸附混合法用于去

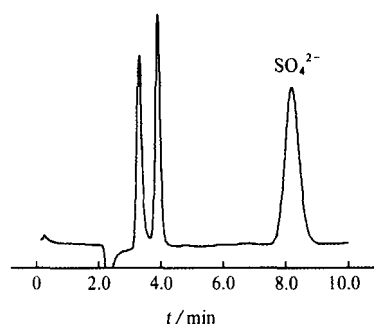


图 1 驱油剂样品溶液的离子色谱图(稀释 250 倍)

Fig. 1 Ion chromatogram of sample of deoiling agent solution (diluted 250 folds)

除驱油剂的复杂基体的方法。方法相比于常用的液液萃取法处理样品,具有快速、简便、避免使用有毒有机溶剂等优点。该法处理后的溶液为无色澄清透明溶液,因此,也可作为原子吸收光谱法测定其它无机离子如钙离子、镁离子测定时的前处理方法,从而避免复杂的样品消解过程。

### 参考文献:

- [1] 葛际江,张贵才,蒋屏,等.驱油用表面活性剂的发展[J].油田化学,2007,3(24):287-292.
- [2] 随智慧.驱油用表面活性剂的研究[J].精细石油化工进展,2005,6(1):7-11.
- [3] CHATTARAJ S, DAST A K. Indirect atomic absorption spectrometric determination of sulfate in human blood serum[J]. Analyst, 1992,117:413-416.
- [4] 陈永菁,李秀玲,黄超群,等.两性离子流动相测定多酸中的磷酸根、氯离子和硫酸根[J].分析化学,2006,34(5):621-624.
- [5] KUMAR S D, MAITI B, MATHUR P K. Determination of iodate and sulphate in iodized common salt by ion chromatography with conductivity detection[J]. Talanta, 2000,53(2):701-705.
- [6] LU Xiao-ping, HAN Ping-fan, ZHANG Ya-ming, et al. Salting-out separation and liquid-liquid equilibrium of tertiary butanol aqueous solution[J]. Chemical Engineering Journal, 2000,78(2/3):165-171.
- [7] 唐等勇,郑正,郭照冰.活性炭纤维吸附处理对硝基苯酚生产废水[J].化工环保,2009,29(3):239-241.