



ENCO 2019 国际能源与环境会议与展览：挑战与机遇
(科学与工业研究理事会) 印度科技部



能源行业中应用毛细管电泳法分析工业用水

Dr. Mikhail Kamentsev

(LUMEX 分析仪器, KamentsevMYa@lumex.ru)

简介 Introduction

能源部门包括石油和天然气采矿油井、石油炼油厂、天然气分离工厂和各种类型的火电厂，都必须每天分析大量工业用水。在技术和卫生要求下，必须定期检测水样中腐蚀抑制剂，化学制品，腐蚀性污染物，蒸汽水添加剂等。相应废水处理也需经过分析检测，以便达到环保排放要求。

根据世界各地不同的环境保护要求和卫生规范，需要分析废水和天然水中无机阳离子和阴离子达到相应标准。例如，印度规定了工业污水排放的最大允许限值，N 氮 (5-100mg/l) 氯化物 (600-1000mg/l)、氟化物 (1.5-15mg/l)、氮化物 (10-50mg/l)、硫酸盐 (1000mg/l)；、印度饮用水最低标准氨 (0.5mg/l) 钡 (0.7mg/l)、钙 (75mg/l)、氯化物 (250mg/l)、氟化物 (1.0mg/l)、镁 (30mg/l)、氮化物 (45mg/l)、硫酸盐 (200mg/l)。

1. 毛细管电泳方法

毛细管电泳法(图 1 使用的 Capel 205 电泳仪)是一种分析方法,分析成本低, 实现一台仪器实现无机和有机阳离子,阴离子和小分子测定,一次运行即可实现多种物质的分离, 5 - 6 分钟时间即可实现分析、分析操作简单、快速切换。



图 1: Capel 205 毛细管电泳仪

毛细管电泳是将分析物置于外加电场作用下，由于电泳迁移速度的不同而进行的分离。分离发生在熔融石英毛细管中，毛细管中充满了分离缓冲液/背景电解质。毛细管两端用背景电解质浸入瓶中。两个连接高压电源的电极也浸入进、出口中。光电检测器放置在毛细管出口附近。

小尺寸的毛细管(内部直径通常是 50-75 μm 总长度通常是 50-100cm)每次消耗试剂非常少，通常情况下低至 1.5 ml 的本底电解质足以进行 5-10 次分析。

2. 阴离子测定

水中无机离子分析是毛细管电泳最常见的应用之一。毛细管电泳测定水基体中的阴离子(氯、亚硝酸盐、硫酸盐、硝酸盐、氟和磷酸盐)是国际标准 ASTM D6508-15《用毛细管离子电泳和铬酸盐电解质测定水基体中溶解的无机阴离子的标准试验方法》。该方法也在美国环境保护局 EPA 6500《毛细管离子电泳在水基质中溶解的无机阴离子》中进行了描述，并被列入《水和废水检验标准方法清单》(SMWW)第 4140 部分。

Lumex 集团的研究人员开发了一种测定饮用水、自然和废水以及其它水基质中 6 种最重要的无机阴离子(氯、亚硝酸盐、硫酸盐、硝酸盐、氟和磷酸盐)的分析方法。

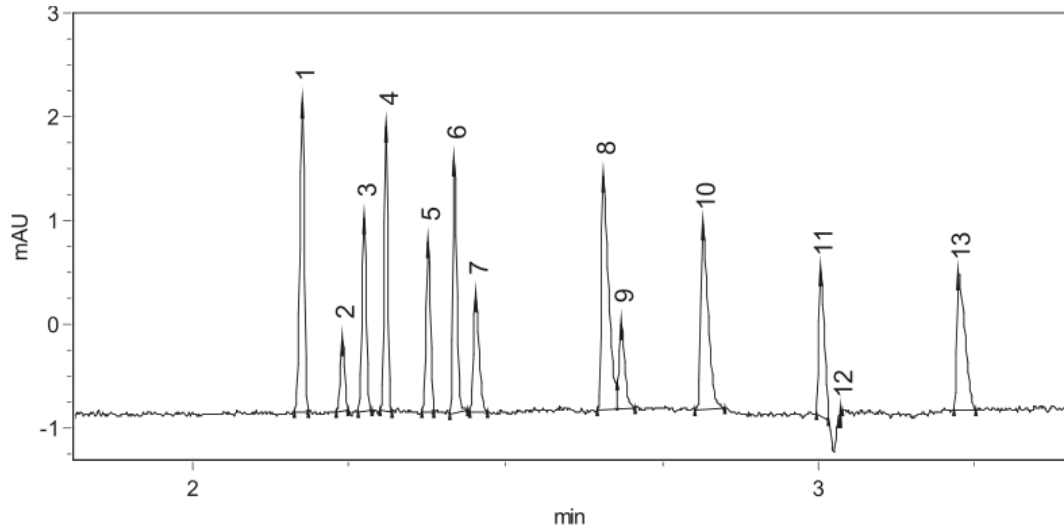


图 2: 无机和有机阴离子模型混合物的电泳图(EPG)。

1 -氯离子, 2 -溴离子, 3 -亚硝酸盐, 4 -硫酸盐, 5 -硫代硫酸盐, 6 -草酸盐, 7 -硝酸盐, 8 -氟离子, 9 -甲酸盐, 10 -磷酸盐, 11 -柠檬酸盐, 12 -碳酸盐(体系峰), 13 -醋酸盐。

表 1 阴离子的测量范围

分析指标	测量范围 mg/L
氯离子	0.5-20000
亚硝酸盐	0.2-100
硫酸盐	0.5-20000
硝酸盐	0.2-500
氟离子	0.1-25
磷酸盐	0.25-100

表 2 阴离子测定的分析条件

条件	数值
毛细管	内径 75 μ m, 总长 60cm
背景电解质	铬酸盐, 二乙醇胺和十六烷基三甲基氢氧化铵
注射压力	300 毫巴
分离电压	-25kV
温度	20 $^{\circ}$ C
检测波长	254nm 间接

3.阳离子测定

毛细管电泳法测定水中阳离子(铵、钾、钠、锂、镁、锶、钡和钙)是俄罗斯联邦、亚美尼亚、白俄罗斯、哈萨克斯坦、吉尔吉斯斯坦、塔吉克斯坦和乌兹别克斯坦采用的 GOST 3189 -2012 国际标准。

Lumex 公司的专家开发了一种毛细管电泳法测定饮用水、天然废水和其他水基质中无

机阳离子(铵、钾、钠、锂、镁、锶、钡、钙)的分析方法。一套商化方法试剂盒包括苯并咪唑，酒石酸和 18-Crown-6 以及 8 种主要阳离子的原液分析。图 3 给出了一种典型的阳离子校准混合 EPG。

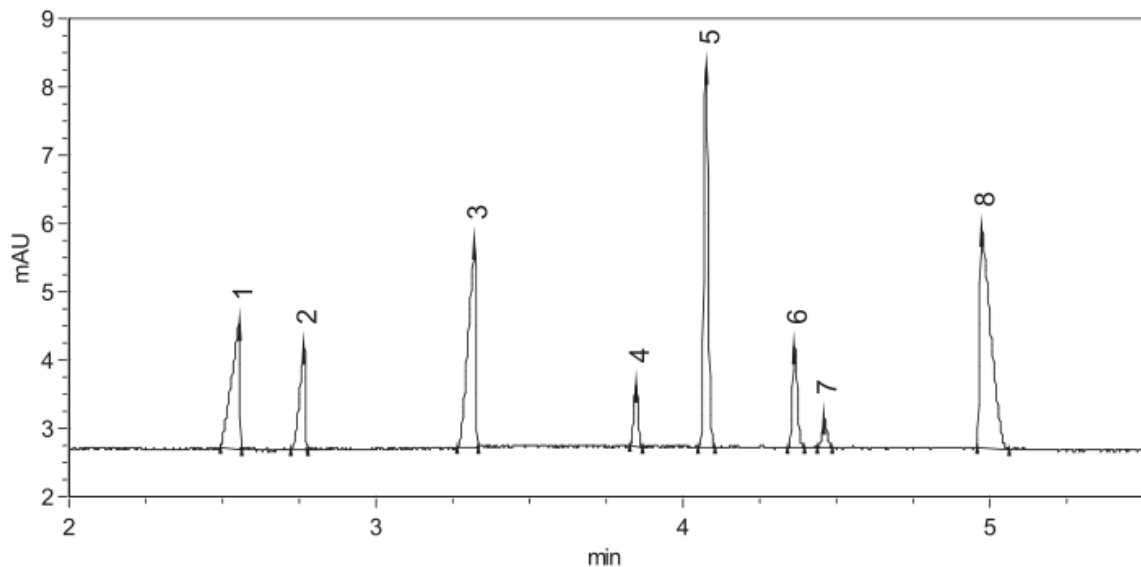


图 3 无机阳离子校准混合物的 EPG。

1 -铵, 2 -钾, 3 -钠, 4 -锂, 5 -镁, 6 -锶, 7 -钡, 8 -钙。

表 3 阳离子的测量范围

分析指标	测量范围 mg/L
铵离子	0.5-5000
钾离子	0.5-5000
钠离子	0.5-5000
锂离子	0.015-2.0
镁离子	0.25-2500
锶离子	0.25-50.0
钡离子	0.1-10.0
钙离子	0.5-5000

值得注意的是，毛细管类似于阴离子测定所用的毛细管。

表 4 阴离子测定的分析条件

条件	数值
毛细管	内径 75 μ m, 总长 60cm
背景电解质	苯齐米唑, 酒石酸和 18-冠醚-6
注射压力	150 毫巴
分离电压	-25kV
温度	20 $^{\circ}$ C
检测波长	267nm 间接

该制定分析方案成为俄罗斯联邦 GOST R 53887-2010 国家标准制定的基础。后来该

标准被欧亚经济联盟成员国认可成为 GOST 3189 -2012 国际标准。

为测定水样中无机阳离子而开发的分析条件后来应用于许多不同的其它样品类型以及阳离子性质的其它分析物。例如，测定土壤、活性污泥和底泥中水溶性阳离子的方法。

4. 有机胺的测定

许多不同的有机胺被广泛应用于调整能源部门工厂的工业用水的 pH 值，作为缓蚀剂，胺气处理试剂(酸气去除，气体脱硫)和其他需要而使用。由于阳离子性质，在水溶液中胺的测定可采用毛细管电泳的阳离子的测定分析条件。

5. 有机酸测定

虽然一些有机酸可以用分析条件来测定无机阴离子，但针对低分子量有机酸(草酸、甲酸、酒石酸、苹果酸、柠檬酸、乳酸、琥珀酸、乙酸和山梨酸)的测定，开发了一种特定的测定方法。该分析条件也适用于其他 C1-C7 羧酸的测定(图 4)。

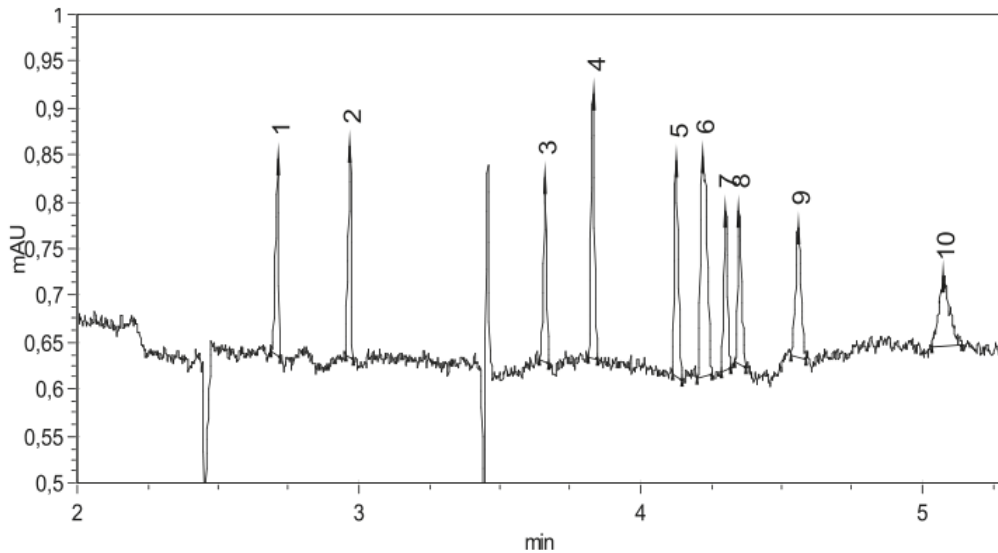


图 4: 有机酸混合物的 EPG 模型 (1 mg/L)。

1 -草酸, 2 -甲酸, 3 -乳酸, 4 -乙酸, 5 -丙酸, 6 -正丁酸+异丁酸, 7 -异戊酸, 8 -戊酸, 9 -己酸, 10 -庚酸

结语

这篇综述清楚表明，毛细管电泳系统是一个便捷的多功能的工具，尤其对能源部门实验室，上游的石油天然气公司热电厂。该方法适用于各种样品类型的阳离子和阴离子的测定，从高盐和复杂的采出/地层水和各种污水/废水，到广泛用于水基础工业过程的水和水溶液分析。

该方法的主要优点是分析物和样品类型的灵活性，样品预处理简单快速，分析时间短，运行成本低，试剂消耗低，不会造成浪费污染。