

碳酸根和碳酸氢根测定方法和自动测定仪

郑志霞¹ 张丹² 冯勇建³

(1. 莆田学院机电系 福建莆田 351100)

(2. 厦门大学机电系 福建厦门 361005)

(3. 厦门大学微机电中心 福建厦门 361005)

摘要 油田水中含有大量的碳酸根和碳酸氢根, 介绍采用双电极法测定的原理和方法, 并研制基于该法的自动测定系统。测试系统以单片机为核心进行控制和信号处理, 放大电路实现高阻抗匹配和信号放大, 温度补偿电路实现温度的自补偿。系统具有性能可靠、测量速度快、测量范围宽、可长时间连续使用和在线测试的特点。

关键词 碳酸根 碳酸氢根 离子选择电极 单片机

引言

水溶液中的碳酸盐主要指碳酸根、碳酸氢根、碳酸。碳酸根和碳酸氢根是原油分离水中的主要的阴离子, 测定它们的含量有助于了解地层水的种类、硬度等指标, 是油田水质分析的重要部分。目前油田主要用化学滴定法测定碳酸根和碳酸氢根, 但化学滴定很难把握滴定终点, 滴定测定需要专业人员才能完成, 同时必须克服其他阴离子的干扰, 给测定带来比较大的误差。国外有报道用光谱分析法测碳酸根和碳酸氢根, 光谱分析法只能监测一种离子, 而且使用环境受限, 功能强的监测设备体积大、价格昂贵, 只能做实验室测定, 无法实现在线测试。离子选择电极是 20 世纪 60 年代发展起来的一种新的电化学分析工具, 设备简单、测量方便、易于自动化、分析准确、快捷, 在国外已广泛应用于工业分析。碳酸根离子选择电极在国外很早就有报道¹, 碳酸氢根电极早在 1973 年就有人申请专利²。国内也有研制这两种电极的报道, 但性能并不理想。因此国外有人用测定游离的二氧化碳和 pH 值的方法来测定碳酸根和碳酸氢根^{3,4}。本文主要介绍用双电极法来测定碳酸根和碳酸氢根, 并把整个测试系统设计成自动化仪表, 实现测量的准确性、快速性, 并实现仪器的小型化、智能化, 可方便地用于在线测定。

1 双电极测碳酸根和碳酸氢根的原理

1.1 离子选择电极测离子浓度的原理

离子选择电极是电化学传感器, 它的电位与溶液中给定离子的活度的对数呈线性关系。电位与离

子活度间的关系可用能斯特方程来描述。对于水硬度电极, 其能斯特方程为

$$mV = \frac{0}{mV} + S \log a_i \quad (1)$$

其中 mV 、 $\frac{0}{mV}$ 为电极电位和标准电极电位, S 为电极的斜率, a_i 为被测离子 i 活度。离子的活度与浓度之间成正比, 在较稀的溶液中, 活度和浓度近似相等, 一般用浓度来代替活度。从 (1) 式可知, 通过电极的电位可得出离子的浓度。可用 pH 电极测出, 氢离子浓度, 可用 CO_2 电极测出 CO_2 浓度。

1.2 双电极法测碳酸根和碳酸氢根的原理

溶液中游离的 CO_2 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 存在着离解平衡, 一级离解常数为 K_1 , 二级离解常数为 K_2 , 在 $25^\circ C$ 时 K_1 、 K_2 的值如下:

$$K_1 = [HCO_3^-] [H^+] / [H_2CO_3^{*}] = 10^{-6.352} \quad (2)$$

$$K_2 = [H^+] [CO_3^{2-}] / [HCO_3^-] = 10^{-10.329} \quad (3)$$

而式 (2) 中

$$H_2CO_3^{*} = H_2CO_3 + CO_2 \quad (4)$$

同时

$$H_2CO_3^{*} = [\text{总 } CO_2] - [HCO_3^-] - [CO_3^{2-}] \quad (5)$$

由 (2)、(3)、(4)、(5) 得

$$[HCO_3^-] = K_1 \frac{[\text{总 } CO_2] [H^+]}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2} \quad (6)$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_2 [HCO_3^-]}{[H^+]} \quad (7)$$

由 (6)、(7) 知, 只要测出溶液中总 CO_2 浓度 (mol/L) 和 H^+ 浓度 (mol/L), 即可求出 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 的浓度。

2 实验方法

测氢离子浓度的离子选择电极用江苏电化学仪器

厂研制的 231C 型玻璃电极和 232C 型甘汞电极, 测总 CO_2 浓度用 502 型二氧化碳气敏电极。测电位用准确到 $10\mu\text{V}$ 的毫伏表, 试剂均为分析纯, 所用水均为去离子水, 水样为盘锦油田杜 84 - 51 - 61, 771.5 - 796.0 井段, 第 6 吐轮次, 2003.9.10 的水样。 CO_2 电极使用前先活化, 活化后用去离子水冲洗到空白电位为 -450mV 左右, pH 电极用去离子水活化。

2.1 用 pH 电极测出水样的 H^+ 浓度

由于每对电极的斜率不同, 因此电极在每次使用前都要进行标定。标定 pH 电极用二点标定法, 即配制 0.025mol/kg 的混合碳酸盐和 0.025mol/kg 的混合磷酸盐为标准缓冲溶液, 它们的 pH 值分别为 10.014 和 6.864, 再测出两种标准液的电位, 在半对数坐标纸上绘出 $\text{mV} - \text{pH}$ 标准曲线, 也可以利用方程 (1) 直接计算出斜率。再测出水样的 pH 值, 从标准曲线上可得出水样的 H^+ 浓度。实验测得数据 (见表 1)。

表 1 不同溶液的氢离子浓度

被测溶液	电极电位 (mV)	溶液 pH 值	溶液 H^+ 浓度 (mol/L)
0.025mol/kg 磷酸氢二钠 + 磷酸二氢钾	23	6.864	$10^{-6.864}$
0.025mol/kg 碳酸氢钠 + 碳酸钠	-175	10.014	$10^{-10.014}$
石油水样	-73	8.37	$10^{-8.37}$

2.2 用 CO_2 电极测出水样的含碳浓度

CO_2 电极使用前用不同浓度的 NaHCO_3 标准溶液进行标定, 溶液的 ISAB 为 0.1mol/kg 柠檬酸钠。溶液的配制方法为, 先配制 0.1mol/kg NaHCO_3 标准溶液和 1mol/L 柠檬酸钠, 再一次取 10mL 标准液, 配制成浓度分别为 10^{-2}mol/L 、 10^{-3}mol/L 、 10^{-4}mol/L 、 10^{-5}mol/L , 含 0.1mol/L 柠檬酸钠的标准液, 并用 10mol/L 的 HCl 把溶液的 pH 值调到小于 4, 被测水样也需同样调制 (稀释 10 倍)。标定时, 按浓度由低到高的顺序, 依次插入电极, 测出不同溶液的电位, 每测完一种溶液后用大量的去离子水冲洗电极, 在半对数坐标纸上绘出 $\text{mV} - \lg a_{\text{CO}_2}$ 标准曲线 (见图 1)。再用同样的方法测出水样的电位, 并在半对数坐标纸上相应求出水样的总 CO_2 浓度。加入盐酸是为了使 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 H_2CO_3 全部转化为游离的 CO_2 。由图 1 可以看出, 电极的测量下限为 10^{-4}mol/L , 满足油田水测量的要求, 测出水样的电极电位为 -410mV , 未稀释水样的总 CO_2 浓度为 $3.16 \times 10^{-2}\text{mol/L}$ 。根据式 (6)、

(7) 可算出油田水样的 $[\text{HCO}_3^-]$ 为 1334.27mg/L , $[\text{CO}_3^{2-}]$ 为 23.33mg/L , 这与用光谱分析法的测定结果基本相同。

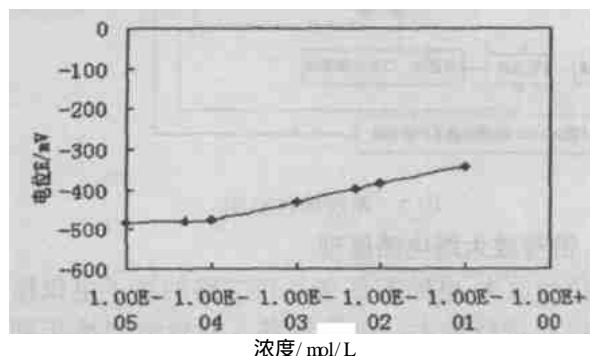


图 1 浓度与电位关系图

2.3 电极重复性测量和养护

为检测电极的重复性和测量方法的可靠性, 可对同一水样进行多次测量, 并对测量结果进行分析。每次测量前, 均用去离子水将电极漂洗干净, 被测水样均采用上面分析的水样, 连续进行 5 次测量。pH 电极重复性较好, 电位变化范围在 8mV 内, pH 变化范围为 0.11, 而 CO_2 电极电位变化范围在 10mV 内, 总 CO_2 浓度变化范围为 $0.12\text{E} - 2\text{mol/L}$, $[\text{HCO}_3^-]$ 、 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 平均误差均在 4% 内。

pH 电极的使用寿命在 1 年以上, 而 CO_2 电极的使用寿命在 1 ~ 1.5 年, 电极的保养对延长寿命非常关键, 且对测量的准确度有很大的影响。每次测试后都用大量的去离子水清洗电极, 使电位达到标准的空白电位。长期不用要打开仪器通风盖, 让电极自然吹干。电极在线测量时, 测量前后均通过 PLC 控制, 自动从贮液罐中放出去离子水冲去电极膜表面的污染物, 直至电极电位达标准空白电位。

3 测试系统

3.1 原理框图

由于 pH 电极和 CO_2 电极内阻都很高 ($10^3 \sim 10^9$), 要求采用高输入阻抗的测量电路, 此外, 电极电位会受到溶液温度的影响, 必需设计有精确的温度补偿电路, 保证系统能在不同的温度下准确地工作。离子选择电极输出电压信号均为 mV 极, 信号必需通过放大和 A/D 转换, 然后由单片机进行数据处理、由显示器读取数据。测试系统通过多路选择开关可选择测试水样中氢离子和溶解的 CO_2 含量。被测标准溶液和水样分别置于不同的贮液罐中, 溶液流量通过电磁阀来控制。系统的硬件框图 (见图 2)。

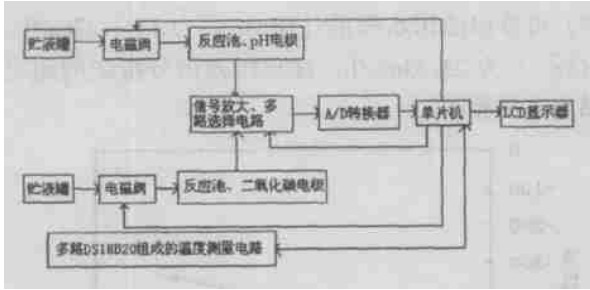


图2 系统硬件框图

3.2 信号放大电路原理

信号放大电路的任务是将二路的离子电极输出的信号进行放大, 电平转移, 并轮流切换接到A/D转换器的输入端, 以便实现对各路信号的轮流采样(见图3)。

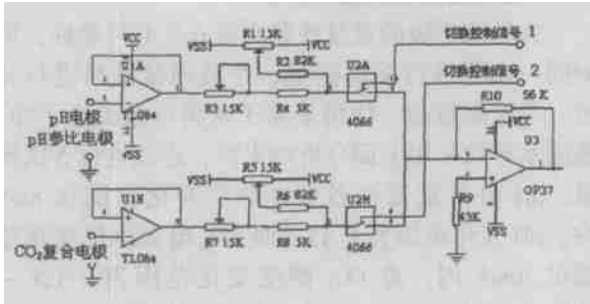


图3 信号放大电路原理图

根据离子电极的输出阻抗高的特点, 采用输入阻抗为 10^{12} 的 TL084 运算放大器接成跟随器作为信号放大电路的前置级, 以提高放大电路的输入阻抗。模拟开关 CD4066 用来切换 2 路被测信号。由于 2 组离子电极输出的电位范围各不相同(包括起始值和变化量), 因此 2 通道的放大量和直流偏置都必须分别可调。以保证各通道的输出动态范围落在下级 A/D 转换所需的范围内。以第一通道为例, 调整 R3 可改变此通道的放大量。调整 R1 可改变各通道的直流偏置。通过对这两个变量的调整, 可

以使各通道离子电极输出信号的动态范围, 通过此放大器的变换, 完整准确地映射到所需的电压范围内。模拟开关接在输出放大器负输入端, 此点不管信号如何变化, 其电平都处于地电位, 这样有利于开关工作状态的稳定。由于模拟开关 U2 的供电电源与运算放大器 U1、U3 一样, 都是 $\pm 5V$, 所以切换控制信号脉冲高低幅度也必须是 $\pm 5V$, 以保证模拟开关可靠地导通和关断。

4 结束语

双电极法既可以测油田水的 pH 值和总含碳量, 同时还可以测油田水的碳酸根和碳酸氢根的含量。这种方法在水分析中可得以广泛应用。该测量系统利用单片机控制整个系统的工作和数据处理, 利用 DS18B20 组成的温度测量电路, 实现了测量的自动化和温度自补偿。该系统测量速度快、整个过程只需十多分钟, 测量范围为 $10^{-1} \sim 10^{-5} \text{ mol/L}$, 并可长时间连续工作, 但外界环境的变化和电极测量的重现性问题对测量结果有一定的影响。

参考文献

- 1 H. B. Herman, G. A. Rechnitz. Serum Carbon Dioxide Determination Using a Carbonate Ion - selective Membrane Electrode, Anal. Chem., 1975, 76 155 ~ 158
- 2 W. M. Wise. Bicarbonate ion - selective electrode, U. S. Patent 3, 723, 281, 1973
- 3 Smirnova AL, Grekovich AL. Carbonate. Ion - selective Film Electrode with a Solid Contact, Elektrokhimiya, 1988, 24 830 ~ 833
- 4 pigott J D. Coupled. Ion - selective Electrode Measured of Aqueous Carbonate and Bicarbonate Ion Activities, Anal chem., 1989, 61 638 ~ 640

Method of determination of carbonate and bicarbonate and its automatic test instrument

Zheng Zhixia¹ Zhan Dan² Feng Yongjian³

(1. Dept. of Mech & Elect Engin, Putian University, Putian 351100)

(2. Dept. of Mech & Elect Engin, Xiamen University, Xiamen 361005)

(3. Center of Micro Mechanic & Electronic, Xiamen University, Xiamen 351005)

Abstract There are many carbonate and bicarbonate in oil field water. Coupled Ion - Selective electrode measurement of carbonate and bicarbonate is introduced. The intelligent system based on the method is developed. The design is based on single board computer which implement the processing and controlling of signal. The function of circuit is to realize high resistance matching and amplify signal and temperature compensation. The instrument has advantages of reliability, quickness, big range and can work for a long time and on line.

Key words Carbonate Bicarbonate Ion - selective electrode Single board computer