

分析测试新方法(165~169)

离子色谱法测定油田有色地层水中的碳酸根和碳酸氢根

蔡青松¹, 刘霞¹, 蒋生祥^{*1}, 金彦博²

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所, 甘肃 兰州 730000;
2. 吐哈石油勘探开发指挥部试验室, 新疆 哈密 839009)

摘要:针对油田有色地层水中碳酸根和碳酸氢根含量的测定,建立了一种间接光度非抑制离子色谱法。优化了固定相和流动相条件,发现碳酸盐碳的总量和碳酸氢根峰高在0.24~12 mmol/L范围内具有良好的线性关系。对油田有色地层水进行了测定,结果令人满意。

关键词:离子色谱法;有色地层水;碳酸根;碳酸氢根

中图分类号:O657.7

文献标识码:B

文章编号:1006-3757(2002)03-0165-05

水溶液中的碳酸盐碳主要指碳酸、碳酸氢根和碳酸根,在给定的pH值下三者处于一种平衡。碳酸根和碳酸氢根是油田地层水中常见的阴离子,测定它们的含量有助于了解地层水的种类、硬度等指标,同时可以监测它们在管路腐蚀中所起的作用。作为油田水质分析的一个重要项目,我国各大油田目前主要采用化学滴定法对碳酸根和碳酸氢根进行测定^[1]。离子选择性膜电极也可以对碳酸盐进行快速灵敏的测定^[2,3]。李永民等^[4]建立了快速测定油田地层水中碳酸钠的催化动力学流动注射分析法。但是有些油田地层水呈黄褐色、绿色甚至黑色,从而严重干扰碳酸根和碳酸氢根的滴定分析,并且会在流动注射分析中引入较大的误差。为此我们建立了测定油田有色地层水中的碳酸根和碳酸氢根含量的离子色谱法,该法排除了颜色以及其他无机离子的干扰。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Waters液相色谱仪配置如下:510型液相色谱泵,7125i型六通进样阀,486型UV-VIS可变波长检测器和MillenniumTM色谱工作站。英国Orion公司的

Model SA720 pH计。

邻苯二甲酸氢钾、柠檬酸钠、氢氧化钠、无水碳酸钠、无水碳酸氢钠、氯化钠、硝酸钠、无水硫酸钠等试剂均为分析纯。实验中所用的水均为去离子水。油田地层水样均由吐哈石油勘探开发研究院提供。

1.2 色谱条件

所用固定相包括SAX-1强阴离子交换剂(中国科学院兰州化学物理研究所合成)、YSG-R₄Cl(天津试剂二厂)和A-25(Aminex^R)强阴离子交换树脂。色谱柱:50×4.6 mm I.D.和150×4.6 mm I.D.不锈钢管。流动相:邻苯二甲酸氢钾和柠檬酸钠的水溶液,根据需要用0.1 mol/L氢氧化钠调节pH值。流速:1.5或2.0 mL/min。检测波长:254 nm。

1.3 实验方法

对于吐哈油田的有色水样,用去离子水稀释10倍,用0.45 μm滤膜过滤后进样。稀释后的样品pH值由Model SA720数字酸度计给出。

2 结果与讨论

2.1 固定相的选择

实验发现,以硅胶基质的强阴离子交换剂SAX-1(150×4.6 mm I.D.)为固定相时,用1.0 mmol/L邻

作者简介:蔡青松,男,27岁,硕士生,主要从事离子色谱研究。

* 通讯联系人。收稿日期:2002-05-23;收到修改稿日期:2002-07-16。

苯二甲酸氢钾、0.6 mmol/L 柠檬酸钠作洗脱液时 Na_2CO_3 不出峰；当改用 1.0 mmol/L 邻苯二甲酸氢钾 (pH 10.73) 作洗脱液时, Na_2CO_3 在 4 min 左右出峰。但随着进样次数的增加,其保留时间不断减小直至不保留。究其根源,应该是硅胶基质在碱性条件逐渐溶解,导致柱容量不断下降。考虑到树脂型阴离子交换剂的耐碱作用,我们选择强阴离子交换树脂 YSG-R₄NCI 和 A-25 作固定相。

2. 2 流动相的选择

在非抑制离子色谱法中,常用的间接光度法洗脱液有邻苯二甲酸盐、苯甲酸盐、苯均三甲酸盐、碘化物及硝酸盐。由于选择的固定相 YSG-R₄NCI 和 A-25 的离子交换容量较大,除选用短柱来减少分析时间外,还应采用洗脱能力较强的洗脱液。我们采用邻苯二甲酸氢钾作背景吸收离子,并加入三价离子柠檬酸根以增加流动相的洗脱能力。在碳酸盐系统中, HCO_3^- 在 pH 6.3 ~ 10.3 内具有优势分布。实验中也发现,把流动相调至中等碱性时,无论样品是碳酸盐还是碳酸氢盐都以 HCO_3^- 的形式被洗脱。为了考察流动相的影响,我们在 YSG-R₄NCI 固定相上以 5.66 mmol/L Na_2CO_3 为样品对流动相进行了优化。

2. 2. 1 pH 值

固定邻苯二甲酸氢钾的浓度为 1.0 mmol/L,柠檬酸钠的浓度为 4.4 mmol/L,用 0.1 mol/L 氢氧化钠调整流动相的 pH 值,考察 HCO_3^- 的容量因子及峰高的变化(图 1)。

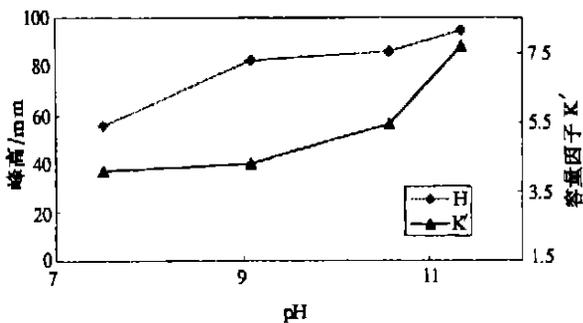


图 1 流动相 pH 值的影响

Fig. 1 Effect of pH of mobile phases

由图 1 可见,随着流动相 pH 值的增加碳酸氢根的滞留增大,而且灵敏度也增大。但也发现当流动相 pH 值超过 11 时,碳酸氢根的峰形发生明显分裂,不利于碳酸盐总量的测定。综合考虑灵敏度、分

析速度以及定量,我们选择流动相的 pH 值为 9.0。

2. 2. 2 邻苯二甲酸氢钾的浓度

固定流动相中柠檬酸钠的浓度为 4.4 mmol/L 和 pH 值 9.0,改变邻苯二甲酸氢钾的浓度,考察 HCO_3^- 的容量因子及峰高的变化,结果如图 2 所示。

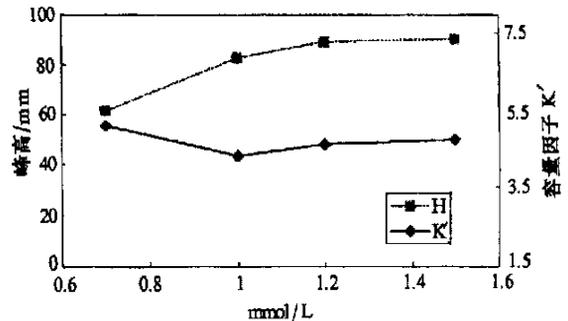


图 2 流动相中邻苯二甲酸氢钾的影响

Fig. 2 Effect of potassium acid phthalate in mobile phases

由图 2 可见,随着邻苯二甲酸氢钾浓度的增大, HCO_3^- 的滞留先减小,随后又略有增大,而峰高则不断增加。综合考虑分析时间及灵敏度,最终选择流动相中邻苯二甲酸氢钾浓度为 1.0 mmol/L。

2. 2. 3 柠檬酸钠的浓度

固定流动相中邻苯二甲酸氢钾的浓度为 1.0 mmol/L 以及 pH 值 9.0,改变其中柠檬酸钠的浓度,考察 HCO_3^- 的容量因子及峰高的变化(图 3)。

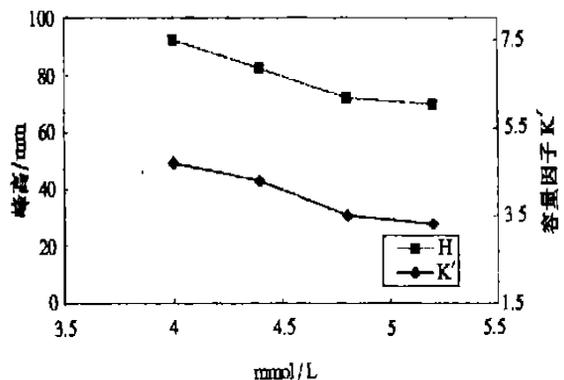


图 3 流动相中柠檬酸钠的影响

Fig. 3 Effect of sodium citrate in mobile phases

从图 3 可见,随着柠檬酸钠浓度的增加,碳酸氢根在固定相上的滞留减小,灵敏度降低,综合考虑分析时间和灵敏度,最终选择流动相中的柠檬酸钠浓

度为 4.4 mmol/L.

2.3 根据碳酸盐碳的总量计算碳酸根和碳酸氢根含量

由于在选定的色谱条件下,无论所分析样品是碳酸盐还是碳酸氢盐均在同一时间以 HCO_3^- 的形式

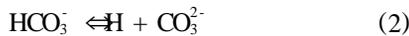
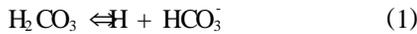
出峰,所以可以用该峰对溶液中碳酸盐碳的总量进行定量.为了验证可以用 HCO_3^- 的出峰标定样品中碳酸盐碳的总量,特意配制了一系列碳酸盐碳总量相同、碳酸钠和碳酸氢钠比例不同的混合溶液,离子色谱分析结果列于表 1 中.

表 1 碳酸盐碳总量相同时 HCO_3^- 的响应

Table 1 Responses of bicarbonate in solutions containing the same content of total carbonate-carbon

溶液组成 (x mmol/L NaHCO_3 + y mmol/L Na_2CO_3)	溶液中碳酸盐总量 C_T (mmol/L)								
	3.0			6.0			9.0		
	x=3	x=0	x=6	x=3	x=0	x=9	x=6	x=3	x=0
	y=0	y=3	y=0	y=3	y=6	y=0	y=3	y=6	y=9
碳酸氢根的峰高 (mm)	43.3	42.6	91.3	92.2	92.5	126	127	129	130

由表 1 可以看出,在允许的误差范围内,当碳酸盐碳的总量相同时,即使碳酸钠与碳酸氢钠的比例不同,碳酸氢根的峰高基本保持不变,所以可以用 HCO_3^- 的出峰标定样品中碳酸盐碳的总量.在二元酸 H_2CO_3 体系中存在以下平衡:



根据式(1)有:

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{C_T - [\text{HCO}_3^-] - [\text{CO}_3^{2-}]} \quad (3)$$

根据式(2)有:

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (4)$$

联合式(3)和(4)解得:

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{C_T K_{a1} [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1} [\text{H}^+] + K_{a1} K_{a2}} \quad (5)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{a2} [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]} \quad (6)$$

其中, C_T 为实际样品中碳酸盐碳的总量,由离子色谱结果给出. $[\text{H}^+]$ 为实际样品中氢离子浓度,可通

过测定其 pH 值给出;即: $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$. K_{a1} 与 K_{a2} 分别为碳酸的第一级和第二级解离常数;25℃ 下 $K_{a1} = 10^{-6.3}$, $K_{a2} = 10^{-10.3}$.

2.4 方法的线性范围、精密度和最小检测量

在优化的色谱条件下,标准溶液的校正曲线如图 4 所示.

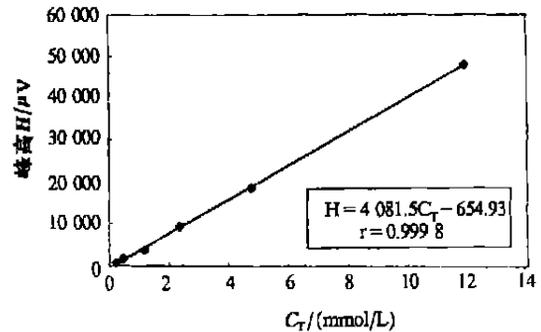


图 4 校正曲线

Fig. 4 Calibration curve

可见溶液中碳酸盐碳的总量和 HCO_3^- 峰高在 0.24 ~ 12 mmol/L 范围内具有良好的线性关系.以 0.24 mmol/L 和 11.9 mmol/L 的 NaHCO_3 为样品,方法的相对标准偏差分别为 4.9% 和 3.4% ($n=5$).该方法的最小检测限为 0.24 mmol/L 碳酸盐碳,完全能够满足油田地层水分析的需要.

2.5 实际样品分析

2.5.1 回收率

把两种油田有色地层水样哈 1 # 和哈 2 # 稀释 10 倍、自来水用去离子水稀释 2 倍后, 分别标准加入 9.40 mmol/L 的 Na₂CO₃ 后进行离子色谱测定, 方法的回收率见表 2. 可见该方法的回收率令人满意.

表 2 方法的回收率
Table 2 Recovery of the method

样 品	测得的碳酸盐碳总量 C _T (mmol/L)		回收率 (%)
	标准加入前	标准加入后	
哈 1 #	1.28	2.20	98
哈 2 #	1.35	2.24	95
自来水	1.07	2.06	105

2. 5. 2 干扰物的排除

油田地层水中的常见无机阴离子除 HCO₃⁻ 和 CO₃²⁻ 外还有 Cl⁻、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 等. 实验表明在优化的色谱条件下, 500 倍量的 Cl⁻ 不干扰 HCO₃⁻ 的出峰; 对于 Cl⁻ 含量更大的地层水样只需适当加以稀释就可以很方便的消除其干扰. 此外, 1000 倍量的 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 也不干扰分离. 优化条件下标准溶液的离子色谱分离如图 5 所示.

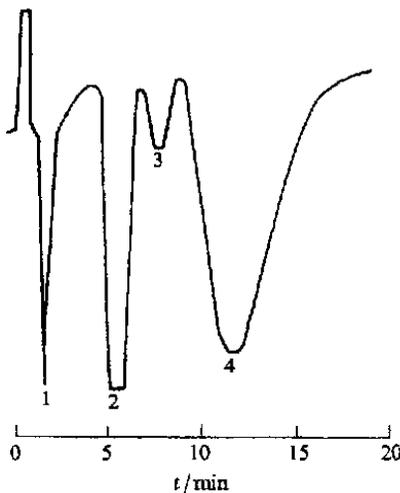


图 5 混合标样的离子色谱分离图

Fig. 5 Ion Chromatogram of the mixed standard sample

Column: YSG-R₁ NCl (50 × 4.6 mm I.D.);
Mobile phase: 1.0 mmol/L potassium acid phthalate and 4.4 mmol/L sodium citrate (pH 9.0, adjusted by 0.1 mol/L NaOH);
Flow rate: 1.5 mL/min; Injection volume: 20 μL; Detection: 254 nm;
Peaks: (1) HCO₃⁻ (175 mg/L) (2) Cl⁻ (1 200 mg/L)
(3) NO₃⁻ (440 mg/L) (4) SO₄²⁻ (540 mg/L)

2. 5. 3 现场实验

为了满足快速分析的需要, 现场实验采用 A-25 阴离子交换固定相, 流动相流速 2.0 mL/min. 此时 Cl⁻、SO₄²⁻ 等干扰离子发生共洗脱从而可以在 8 min 内完成分离 (图 6). 测得样品中碳酸盐碳的总量以及 pH 值后, 根据式 (1) 和式 (2) 就可以分别计算出实际样品中碳酸根和碳酸氢根的含量, 一些实际样品的分析结果见表 3.

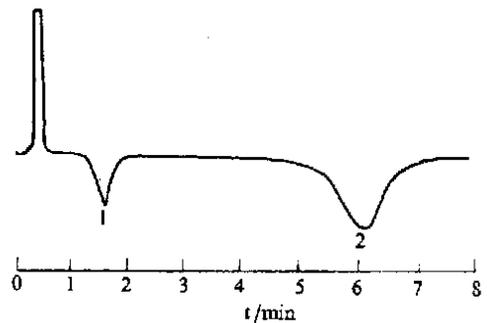


图 6 土哈油田地层水哈 3 # 的离子色谱图

Fig. 6 Ion chromatogram of Hh 3 # oilfield water

Column: A-25 (50 × 4.6 mm I.D.);
Mobile phase: 1.0 mmol/L potassium acid phthalate and 4.4 mmol/L sodium citrate (pH 9.6, adjusted by 0.1 mol/L NaOH);
Flow rate: 2.0 mL/min; Injection volume: 20 μL; Detection: 254 nm;
Peaks: (1) HCO₃⁻ (2) Cl⁻ + SO₄²⁻

表 3 油田地层水样中碳酸根和碳酸氢根的分析结果

Table 3 Analytical results of carbonate and bicarbonate in oilfield water

样 品	哈 3 #	葡北 102 #	巴 7-1 #
颜 色	灰黑色	澄 清	橙黄色
pH 值	6.98	7.85	9.40
C _T (mmol/L)	2.77	0.76	18.4
[HCO ₃ ⁻](mg/L)	140	45.1	996
[CO ₃ ²⁻](mg/L)	0.07	0.16	123

2. 6 结 论

建立了一种测定油田有色地层水中碳酸盐碳总量的间接光度离子色谱方法, 结合样品的 pH 值可以很方便的计算出其中碳酸根和碳酸氢根的含量. 与传统的滴定分析法相比具有较强的抗干扰能力、操作简便和分析速度快等优点, 能够实用于油田水质分析.

参考文献:

- [1] 中国石油天然气总公司部颁标准[S]. 1995年10月.
- [2] Smirnova A L, Grekovich A L. Carbonate ion-selective film electrode with a solid contract[J]. *Electrokhimiya*, 1988, 24:830-833.
- [3] Pigott J D. Coupled ion-selective electrode measurement of aqueous carbonate and bicarbonate ion activities[J]. *Anal. Chem.*, 1989, 61:638-640.
- [4] 李永民, 陈立仁, 聂小斌, 韩 炜. 动力学流动注射分析法测定三元复合驱油体系中的碳酸钠[J]. *分析化学*, 1995, 23(2):239-240.

Determination of Carbonate and Bicarbonate in Colored Oilfield Underground Water by Ion Chromatography

CAI Qing-song¹, LIU Xia¹, JIANG Sheng-xiang¹, JIN Yan-bo²

- (1. Lanzhou Institute of Chemical Physics, the Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;
2. Laboratory at the Tuha Headquarters of Petroleum Exploration and Development, Hami 839009, China)

Abstract: A new ion chromatography has been set up to determine the carbonate and bicarbonate in colored oilfield water samples. By optimizing the chromatographic conditions, the total carbonate-carbon can be analyzed in less than 8 min, and then the content of the carbonate and bicarbonate in the sample is conveniently calculated through acid-base equilibrium. The linear relationship between the total contents of carbonate - carbon and responses is satisfied in the range of 0.24 ~ 12 mmol/L. The limit of detection of this method is 0.24 mmol/L total carbonate-carbon, relative standard deviation is less than 5.0 % and recovery is 95 % ~ 105 %.

Key words: ion chromatography; colored underground water; carbonate; bicarbonate

Classifying number: O657.7