МИНИСТЕРСТВО НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
ВНИИСПТнефть

МЕТОДИКА
ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ФОРМАЛИНА
В НЕФТЕПРОМЫСЛОВЫХ СРЕДАХ

РД 39-3-285-79

gost.e-ecolog.ru

Уфа - 1980

Министерство нефтяной промышленности
Всесоюзный научно-исследовательский институт по сбору,
подготовке и транспорту нефти и нефтепродуктов
(ВНИИСПТнефть)

УТВЕРЖДЕНА
Заместителем Министра
нефтяной промышленности
Э.М.Халимовым
5 декабря 1979 г.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ФОРМАЛИНА В НЕФТЕПРОМЫСЛОВЫХ СРЕДАХ

РД 39-3-285-79

Уфа - 1980

Настоящий метод основан на фотометрическом определении окрашенного комплексного соединения, получаемого при реакции формалина с окисленным фенилгидразином.

Методика позволяет проводить анализ нефтепромысловых сред в полевых условиях при использовании формалина в качестве бактерицида.

Методика разработана в лаборатории защиты от микробиологической коррозии ВНИИСПТнефть старшим научным сотрудником Липович Р.Н. и младшим научным сотрудником Кудриной Г.Д.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ФОРМАЛИНА В НЕФТЕПРОМЫСЛОВЫХ СРЕДАХ

РД 39-3-285-79

Приказом Министерства нефтяной промышленности от 12.12.79 № 611.
Срок введения установлен с 11.02.80

Вводится впервые

Настоящая методика позволяет определять содержание формалина в нефтепромысловых сточных водах фотометрическим методом по окраске с солянокислым фенилгидразином в присутствии гексацианоферрата (III) калия.

Методика предназначена для использования в научно-исследовательских и производственных организациях, занимающихся закачкой формалина в пласт в качестве бактерицида для подавления сульфатвосстанавливающих бактерий.

I. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

I.I. Методика предусматривает анализ формалина без предварительной отгонки его из сточной воды. Мешающее влияние железа и солей жесткости устраняется добавлением трилона Б.

I.2. Сточную воду перед определением не подвергают какой-либо обработке. Пробы не консервируют. Формалин следует определять не позже чем через два часа после отбора пробы.

I.3. Нижеописанный метод специфичен для формалина, несложен и достаточно чувствителен. Без изменения объема пробы можно определять от I до 25 мг формальдегида в I л воды.

I.4. Учитывая необходимость анализа формалина в полевых условиях, где нет возможности использовать фотоэлектроколориметр,

в этой методике описан второй метод (экспресс) с применением специальной шкалы для визуального колориметрирования.

2. ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ

2.I. Для определения содержания формалина в нефтепромысловых сточных водах необходимо следующее оборудование:

фотоэлектроколориметр с набором кювет;

градуированные на 20 мл пробирки с притертыми пробками или цилиндры;

мерные колбы на I00 мл и I л ;

пипетки различной емкости.

2.2. Применяемые реактивы и растворы:

натрия гидрат окиси (натр едкий) по ГОСТ 4328-77;

Iн и I0%-ный растворы;

вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72;

йод по ГОСТ 4I59-79, 0,Iн раствор;

кислота серная по ГОСТ 4204-77, концентрированная;

тиосульфат натрия по ГОСТ 244-76 0,Iн раствор;

крахмал растворимый по ГОСТ I0I63-76 0,5%-ный раствор;

трилон "Б" (этилендиамин - N,N,N',N'- тетра уксусной кислоты динатриевая соль) по ГОСТ I0652-73, 0,5н раствор;

спирт изопропиловый по ГОСТ 9805-76;

фенилгидразин гидрохлорид по ГОСТ 5834-73, 7,5%-ный водный раствор; готовят следующим образом: 3,75 г солянокислого фенилгидразина растворяют в 50 мл горячей дистиллированной воды. После охлаждения раствор фильтруют. Раствором можно пользоваться приблизительно неделю. Коричневый осадок, который иногда образуется, необходимо отфильтровать перед использованием раствора;

калия гексацианоферрат (III) по ГОСТ 4206-75,5%-ный раствор;

метиловый оранжевый по ГОСТ 10816-64, 0,01%-ный водный раствор;

кислота соляная по ГОСТ 3118-77, 0,1 н раствор;

формалин, стандартный раствор готовят следующим образом: в мерную колбу емкостью 1 л помещают такой объем (х) исходного раствора формалина (описание проверки концентрации исходного формалина - по п.2.3.), чтобы в нем было точно 20 мг формальдегида и доводят до метки дистиллированной водой. 1 мл этого раствора содержит 0,02 мг формальдегида. Раствор устойчив в течение нескольких дней.

Количество исходного формалина, которое нужно взять для приготовления стандартного раствора (х) мл рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{0{,}02 \cdot 1000}{C} \qquad (1)$$

где 0,02 - расчетное содержание формальдегида в мг/мл;

C - содержание формальдегида в 1 мл исходного раствора формалина в мг;

1000 - пересчет объема на 1 литр.

2.3. Проверка концентрации исходного формалина.

В мерную колбу емкостью 100 мл приливают пипеткой 2,5 мл 1 н раствора едкого натра, 2,5 мл дистиллированной воды и 1 мл концентрированного исходного раствора формалина. Доливают до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. 10 мл этого раствора переносят в коническую колбу с притертой пробкой, добавляют 50 мл 0,1 н раствора йода и 20 мл 1 н раствора едкого натра. Колбу закрывают и оставляют на 15 мин. в темноте. Затем прибавляют 25 мл 1 н раствора серной кислоты (2,8 мл концентрированной H_2O_4 ч.д.а. осторожно вливают в 100 мл дистиллированной воды). После перемешивания раствор снова оставляют стоять в темноте. Че-

рез I5 мин. избыток йода титруют 0,I н раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала.

Содержание формальдегида в I мл титруемого раствора составляет (50- а) . 0,I50I мг, где а - расход раствора тиосульфата натрия в мл.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ФОРМАЛИНА В СТОЧНОЙ ВОДЕ

3.I. Построение градуировочного графика

3.I.I. В ряд мерных колб емкостью I00 мл помещают 5; I0; 20; 40; 60; 80; I00 мл основного стандартного раствора формалина. После дополнения дистиллированной водой до метки получают стандартные растворы, содержащие соответственно I; 2; 4; 8; I2; I6; 20 мг формальдегида в I л.

3.I.2. Готовят растворы сравнения. Для этого в цилиндры или пробирки вносят по 0,5 мл стандартных растворов (по п.3.I.I)

Одновременно готовят в двух пробирках контрольный раствор, не содержащий формалин.

В каждый раствор прибавляют 3 мл трилона "Б", 0,5 мл изопропилового спирта и 0,5 мл раствора фенилгидразина гидрохлорида. Смесь сразу же перемешивают после добавления каждого реактива. Через I0 мин. прибавляют 0,3 мл раствора гексацианоферрата (III) калия, перемешивают, через 5 мин. добавляют 2 мл I0%-ного раствора едкого натра и снова перемешивают. Точно через 4 мин. объемы растворов доводят дистиллированной водой до 20 мл, перемешивают и через I0 мин. значение оптической плотности растворов сравнения измеряют по отношению к контрольному раствору при длине волны 533-570 нм (зеленый светофильтр), в кюветах с толщиной поглощающего свет слоя 30 мм.

По полученным данным строят градуировочный график (оптиче-

ская плотность - концентрация формальдегида в мг).

Следует строго соблюдать указанные промежутки времени между прибавлениями реактивов.

3.2. Ход определения

В цилиндр или пробирку помещают от 0,5 мл до I0 мл (в зависимости от содержания формалина) исследуемой сточной воды , прибавляют 3 мл трилона "Б", 0,5 мл Изо-Пропилового спирта и 0,5 мл раствора фенилгидразина гидрохлорида. Раствор перемешивают после добавления каждого реактива. Через I0 мин. прибавляют 0,3 мл раствора гексацианоферрата калия, перемешивают, через 5 мин. добавляют 2 мл I0%-ного раствора едкого натра и снова перемешивают. Точно через 4 мин. объем раствора доводят водой до 20 мл, перемешивают и через I0 мин. фотометрируют.

Оптическую плотность анализируемого раствора измеряют по отношению к контрольному раствору, приготовленному одновременно так же, как при построении градуировочного графика. Для контрольной пробы используют ту же сточную воду, но без формалина. Если нет возможности отобрать такую пробу, можно использовать раствор хлорида натрия соответствующей минерализации.

По полученному значению оптической плотности, пользуясь графиком, находят содержание формалина в исследуемой сточной воде.

Окраска устойчива лишь I5 мин. после разбавления.

Содержание формалина (х) в мг/л вычисляют по формуле:

$$X = \frac{C \cdot 1000}{V} \qquad (2)$$

где C - концентрация формалина, найденная по графику, в мг;

V - объем пробы, взятой для анализа, в мл.

За результат анализа принимают среднее арифметическое значение из двух параллельных определений.

4. ЭКСПРЕСС-МЕТОД АНАЛИЗА ФОРМАЛИНА

4.I. Концентрацию формалина определяют визуально, сравнивая окраску, полученную при взаимодействии формалина с реактивами (п.3.2.) со стандартной шкалой, имитирующей эту окраску.

4.2. Построение стандартной шкалы

Ряд градуированных пробирок с притертой пробкой маркируют и устанавливают в штатив. Приливают в каждую пробирку I5 мл дистиллированной воды, раствор метилоранжа (0,0I%) и соляную кислоту (0,I н раствора) в соответствии с таблицей, доливают дистиллированной водой до 20 мл, закрывают пробкой и тщательно перемешивают. Окраска устойчива в течение месяца.

Количество реагентов, используемое для построения стандартной шкалы

№№ пробирки	HCI 0,I н мл	Метилоранж 0,0I%,мл	Общий объем, мл	Концентрация формальдегида, соответствующая полученной окраске, мг
I	0,I	0,75	20	0,004
2	0,3	0,5	20	0,0II
3	0,65	2,5	20	0,022
4	I,5	4,0	20	0,033

4.3. Определение концентрации формальдегида

Отбирают пробу воды в градуированные пробирки (3-5 мл), приливают реактивы по п.3.2., соблюдая последовательность добавления реактивов и все указанные условия. Затем доливают до 20 мл дистиллированной водой, перемешивают и сравнивают полученную окраску со стандартной шкалой.

При необходимости пробу разбавляют, учитывая это разбавление при расчете.

Содержание формалина в пробе (х) в мг/л находят по формуле:

$$X = \frac{C \cdot V_1 \cdot 1000}{V} \qquad (3)$$

где V_1 - разбавление пробы, в мл;

V - объем пробы, взятой для анализа, мл;

1000 - коэффициент пересчета на 1 литр;

C - концентрация формальдегида, найденная по стандартной шкале, мг.

М Е Т О Д И К А

определения содержания формалина
в нефтепромысловых средах
РД-39-3-285-79

Издание ВНИИСПТнефти
450055, г.Уфа, пр.Октября, 144/3

Редактор Л.Д.Чернышева

Подписано к печати 18.03.1980г. П03205
Формат 90 х 16 Уч.изд.л. 0,5. Тираж 100
Заказ 61

Ротапринт ВНИИСПТнефть

gost.e-ecolog.ru