СССР
ОТРАСЛЕВОЙ СТАНДАРТ

ВОДА ДЛЯ ЗАВОДНЕНИЯ НЕФТЯНЫХ ПЛАСТОВ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРОВОДОРОДА

ОСТ 39-234-89

Издание официальное

gost.e-ecolog.ru

УДК 543.35 Группа Л09

ОТРАСЛЕВОЙ СТАНДАРТ

ВОДА ДЛЯ ЗАВОДНЕНИЯ НЕФТЯНЫХ ПЛАСТОВ

ОСТ 39-234 -89

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРОВОДОРОДА

ОКСТУ 0259

Дата введения 01.07.90.

Настоящий стандарт распространяется на пластовые и нефтепромысловые воды с температурой не более 45°С, используемые для закачки с целью заводнения нефтяных пластов.

Стандарт не распространяется на воду, содержащую отработанные сернистые щелочные стоки, а также на воду для щелочного заводнения, с добавкой различных вытесняющих растворов и композиций (растворов ПАВ, ингибиторов коррозии, бактерицидов, полимеров-загустителей и некоторых других реагентов) в случае возможности необратимого химического взаимодействия последних с сероводородом или с реактивами, использующимися при количественном определении сероводорода.

Стандарт также не распространяется на воду после очистки от сероводорода, связанной с его окислением (отдувка воздухом, хлорирование, электрохимическая очистка и т.д.).

Стандарт устанавливает два метода определения содержания сероводорода и его ассоциатов в нефтепромысловых водах: иодиметрический (в двух вариантах) и фотометрический, а также методику расчета содержания недиссоциированного сероводорода с учетом ион-

Издание официальное Перепечатка воспрещена

ной силы раствор

Стандарт применяется:

при оценке пригодности пластовых вод или их смесей с пресными водами в качестве агента для заводнения продуктивных коллекторов;

при обосновании технологии очистки нефтепромысловых сточных вод от сероводорода;

при разработке мероприятий по борьбе с коррозией нефтепромыслового оборудования;

при выборе источника водоснабжения для технических процессов нефтедобычи;

при разработке мероприятий по защите окружающей среды от загрязнения сероводородом и соблюдению норм техники безопасности.

I. СУЩНОСТЬ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

I.I. Иодиметрический метод

Метод основан на окислении сероводорода и его ассоциатов в кислой среде йодом взятым в избыточном количестве. Количество йода, израсходованного на окисление, определяют по разности между прибавленным количеством йода и его избытком, который оттитровывают тиосульфатом.

Йодиметрическое определение осуществляется в двух вариантах. В первом варианте происходит превращение ассоциатов сероводорода в умеренно кислой среде в сероводород, который при этих условиях количественно титруется йодом с образованием йодид-ионов и элементарной серы:

$$J_2 + H_2S \rightarrow 2J^- + S\downarrow + 2H^+$$

Второй вариант анализа характеризуется регенерацией сероводорода из осадка сульфида кадмия, полученного из законсервированной пробы по реакции:

$$CdS + 2H^{+} \rightarrow H_2S + Cd^{2+}$$

Выделившийся сероводород сразу же связывается взятым в избытке титрованным раствором йода, как и в первом варианте.

I.I.I. Определению иодиметрическим методом мешает присутствие в воде органических и неорганических веществ, реагирующих с иодом. Наиболее типичным мешающим компонентом являются соединения закисного железа. Мешающее действие остальных компонентов обычно проявляется при сравнительно малых концентрациях сероводорода (менее 50 мг/л) и может учитываться при анализе проведением "холостого" титрования в сочетании с консервацией уксуснокислым раствором ацетата кадмия.

I.I.2. Применение иодиметрического метода рекомендуется для концентрации сероводорода и его ассоциатов 5 мг/л и выше (без установления предела концентрации). В зависимости от концентрации анализируемых компонентов относительное стандартное отклонение изменяется в следующих пределах, % :

5 – 25 мг/л	– 7 – 3
25–50 мг/л	– 3 – I,5
50–I50мг/л	– I,5– 0,7
Более I50 мг/л	– 0,7–I

I.2. Фотометрический метод

Метод основан на образовании метиленовой сини при взаимодействии сероводорода с п-фенилендиамином и его производными в присутствии растворимых солей окисного железа.

Избыток окрашенных ионов окисного железа непосредственно перед измерением оптической плотности связывается фосфорной кислотой в бесцветный комплекс.

I.2.I. При фотометрическом методе анализа мешающее влияние

оказывают вещества, непосредственно вступающие в реакцию с сероводородом, коллоидная сера, тиосульфаты, растворимые соединения меди, окрашенные вещества, находящиеся в воде в растворимом или коллоидном состоянии, а также тонкодисперсные эмульсии нефти и нефтепродуктов. Фильтрованием анализируемой воды через достаточно плотный фильтр содержание в ней эмульгированной нефти можно значительно снизить. Влияние окрашенных веществ и тонкодисперсных эмульсий на результат анализа компенсируется холостым замером оптической плотности исследуемой воды после проведения всех операций, за исключением добавки раствора п-фенилендиамина или его производных.

1.2.2. Минимальная концентрация сероводорода и его ассоциатов, определяемая фотометрическим методом – 0,05 мг/л, максимальная– 5 мг/л. Относительное стандартное отклонение в зависимости от концентрации анализируемых компонентов изменяется при этом методе следующим образом: при содержании 1–5 мг/л – от 7 до 3 %; менее 1 мг/л – от 15 до 7 %.

2. ОТБОР ПРОБ

2.1. В зависимости от целей анализа применяют разовый или серийный отбор проб. При серийном отборе проб каждая проба берется в определенной связи с остальными (зональный отбор, отбор через определенные промежутки времени и т.д.).

2.2. Места и интервалы отбора проб определяются согласно проекту установок систем подготовки воды для заводнения, но могут изменяться или уточняться руководством данных установок после согласования с главным инженером нефтегазодобывающего управления.

2.3. Лица, занимающиеся отбором проб, проходят специальный инструктаж.

2.4. В случае, если анализ пробы непосредственно после отбора невозможен, её консервируют. Способы консервации и условия их применения приведены в разделе 3 и приложении 4.

2.6. Для отбора и хранения проб следует использовать химически чистые емкости объемом 0,5 л с герметически закрывающимися пробками. Если при отборе проб имеет место консервация раствором ацетата кадмия, то при предполагаемом содержании сероводорода и его ассоциатов 300-800 мг/л пробы следует отбирать в емкости вместимостью 100 мл, а при содержании более 800 мг/л – в емкости вместимостью 50 мл.

2.6. Перед отбором пробы следует слить воду из пробоотборного крана в количестве не менее 10 объемов пробоотборника.

2.7. При отборе проб необходимо избегать контакта с воздухом.

Для этого на пробоотборный кран надевают резиновый шланг со стеклянной трубкой на конце. Конец трубки должен доходить до дна емкости, в которую отбирается проба.

2.8. Перед заполнением емкость промыть три раза исследуемой водой. Заполнение проводят достаточно быстро, но без диспергирования пузырьков воздуха.

При предварительной подготовке емкостей для консервации проб добавкой нужных количеств реактивов в лаборатории емкости анализируемой водой не ополаскивать.

2.9. При отборе проб в морозную погоду в емкости с притертой стеклянной пробкой в сосуде следует оставлять небольшое воздушное пространство.

2.10. После отбора проб воды в рабочем журнале указывают следующие сведения:

дата отбора пробы (год, месяц, число, час);

место отбора;

вид и происхождение воды;

температура отбираемой воды;

должность и подпись лица, производившего отбор и подготовку пробы к анализу.

Запись по мере необходимости дополняют указанием особых условий, установленных при отборе пробы, а также способа консервации. Форма журнальной записи при отборе проб приведена в приложении 5.

2.II. Допускается приливать необходимые для анализа проб реактивы на месте отбора, а титрование или колориметрирование проводить в лаборатории.

3. КОНСЕРВАЦИЯ ПРОБ

3.I. Целью консервации проб воды является сохранение её компонентов и свойств в том же состоянии, что и в момент взятия пробы.

3.2. Консервация проб применяется в тех случаях, когда невозможно выполнить требования, изложенные в п.4.2.

3.3. Если содержание в анализируемой воде взвешенных соединений железа превышает I мг на I л воды (в пересчете на элементарное железо), пробу перед консервацией фильтруют через бумажный фильтр средней плотности диаметром I2-I5 см или слой ваты, закрепленной в конической воронке. Наличие в пробе взвешенных соединений железа устанавливается визуально (наблюдается черный, а в малых концентрациях - серый осадок) или проверяется путем качественного анализа (см.пп. 6.2.4 - 6.2.6).

3.4. Приготовление консервирующих растворов

3.4.I. 25 % раствор гидроокиси натрия: I25 г гидроокиси нат-

рия ($NaOH$) растворяют небольшими порциями в дистиллированной воде при постоянном перемешивании и доводят дистиллированной водой до 0,5 л. Раствор хранят в полиэтиленовой емкости.

3.4.2. 40 % раствор ацетата кадмия: 400 г кристаллогидрата ацетата кадмия ($(CH_3COO)_2Cd \cdot 2H_2O$) растворяют в дистиллированной воде, доводят дистиллированной водой до I л.

3.4.3. IO % уксуснокислый раствор ацетата кадмия: I00 г кристаллогидрата ацетата кадмия ($(CH_3COO)_2Cd \cdot 2H_2O$) растворяют в 0,5 л дистиллированной воды, добавляют 300 мл концентрированной уксусной кислоты (CH_3COOH) и доводят дистиллированной водой до I л.

3.4.4. IO % раствор ацетата цинка: I00 г кристаллогидрата ацетата цинка ($(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$) растворяют в дистиллированной воде и доводят дистиллированной водой до I л.

3.5. Консервация гидроокисью натрия

3.5.1. Консервация проб воды гидроокисью натрия основана на том, что в сильно щелочной среде сероводород поглощается щелочью с образованием сульфид- и бисульфид-ионов.

3.5.2. Консервация гидроокисью натрия осуществляется следующим образом: в пустые емкости для отбора проб предварительно наливают 25 % . раствор гидроокиси натрия (из расчета I мл на I00 мл пробы). После заполнения емкости исследуемой водой примерно наполовину, содержимому сообщают вращательное движение и заливают воду до пробки, чтобы в емкости по возможности не оставалось пузырьков воздуха.

3.6. Консервация ацетатами кадмия или цинка

3.6.I. Консервация ацетатами кадмия или цинка основана на осаждении сероводорода, а также растворимых сульфидных и бисульфидных форм сероводорода в виде практически нерастворимых в воде сульфидов кадмия или цинка.

3.6.2. Консервация ацетатами кадмия или цинка осуществляется следующим образом: в подготовленные пустые емкости заранее наливают рассчитанное в соответствии с п.3.6.3 количество 40 % раствора ацетата кадмия или 5 м.. IO % раствора ацетата цинка, или IO мл IO % уксуснокислого раствора ацетата кадмия (в зависимости от условий, изложенных в приложении 4). В. полнение емкости анализируемой водой проводить в соответствии с п.3.5.2.

3.6.3. Количество 40 % раствора ацетата кадмия (мл), требующееся для консервации анализируемой воды, рассчитывается по формуле:

$$a = 0{,}0004 \cdot C_S \cdot V_B \,, \qquad (I)$$

где C_S – предполагаемое суммарное содержание сероводорода и его ассоциатов в пробе воды, мг/л;

V_B – объем емкости, используемой для отбора пробы, мл.

Полученный по формуле (I) результат округляется в большую сторону с точностью до I мл.

3.7. Качественные анализы, необходимые для выбора способа консервации, приведены в приложениях I, 2, 3, 4.

4. ХРАНЕНИЕ И ТРАНСПОРТИРОВАНИЕ ПРОБ

4.I. Следует принимать все меры для сокращения времени между отбором пробы и её анализом.

4.2. Анализ проб воды, в которых суммарное содержание сероводорода и его ассоциатов по текущим анализам не более 5 мг/л, должен начинаться не позднее IO–I5 мин после отбора, а для остальных незаконсервированных проб – не позднее I часа.

4.3. При транспортировке емкости с пробами следует устанавливать ящики с перегородками. Каждую емкость помещать в изоли-

рованное отделение. Промежутки между емкостями, а также места их контакта с перегородками прокладывать эластичным материалом (бумагой, войлоком, резиной).

4.4. Транспортировать пробы следует осторожно, доставляя их в лабораторию в течение времени, не превышающего срока хранения проб (см. п.4.2 и приложение 4).

4.5. Минимальная температура хранения проб определяется температурой замерзания отобранной на анализ воды. При отсутствии данных о температуре замерзания воды, пробы следует хранить при температуре не ниже $0^{o}C$ и не выше $25^{o}C$. Пробы, законсервированные растворами на основе ацетата кадмия, допускается хранить при температуре до $35^{o}C$.

4.6. Законсервированные пробы должны анализироваться не позднее срока, указанного в приложении 4. В противном случае качество анализа пробы не гарантируется, а полученный результат считается ориентировочным, что записывается в рабочем журнале.

4.7. При фотометрическом определении сероводорода (см. п.7.3.8) обработанную химреагентами пробу воды хранят в темноте не более суток.

5. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Для анализа проб используются:

фотоколориметр КФК-2 или спектрофотометры любых марок, позволяющие определять оптическую плотность водных растворов в диапазоне длин волн 670 ± 25 нм.

Иономер универсальный ЭВ-74 или иономер любых марок с аналогичными техническими характеристиками.

Микрокалькулятор "Электроника Б3-35" или любой другой, позволяющий рассчитывать степенные функции.

Весы лабораторные технические любых марок.

Электроплитка с закрытой спиралью или колбонагреватель, рассчитанный на круглодонную колбу вместимостью I00 мл.

Колбы мерные исполнения 2 любого класса точности вместимостью 25, 50, I00, 200, 250, 500, I000, 2000 мл по ГОСТ I770-74Е.

Пробирки П-2-20-0, 2ХС по ГОСТ I770-74Е.

Пробки резиновые по ГОСТ 7852-76.

Ступка фарфоровая (№ I-3) с пестиком (№ I-2) по ГОСТ 9I47-80Е.

Проволока из конструкционной углеродистой стали диаметром 0,6-I,0 мм по ГОСТ I7305-7I.

Бюретки исполнения I или 2 любого класса точности на IO, 25 и 50 мл по ГОСТ 20292-74Е.

Пипетки вместимостью I, 2, 5 и IO мл с делениями (исполнение 4 или 5), а также вместимостью 20, 25, 50 и I00 мл без делений (исполнение 2 или 3) по ГОСТ 20292-74Е.

Воронки делительные типа ВД вместимостью 250 и 500 мл любого исполнения по ГОСТ 25336-82Е.

Воронки лабораторные типа В по ГОСТ 25336-82Е.

Воронки фильтрующие с фильтрующим элементом из стекла марки ТХС ВФ-I-32-ПОРI6 и ВФ-I-32-ПОРIO по ГОСТ 25336-82Е.

Колбы для перегонки КП-2-I00-29ТХС по ГОСТ 25336-82Е.

Колбы конические любого исполнения вместимостью I00, 250 и 500 мл по ГОСТ 25336-82Е.

Склянка с тубусом типа "Склянка I-0,5 по ГОСТ 25336-82Е с пробкой резиновой по ГОСТ 7852-76 и краном по ГОСТ 7995-80Е".

Стаканы типа Н исполнения I вместимостью 25, 50, I00,250,

400, 600 и 1000 мл из стекла марки ТХС по ГОСТ 25336-82Е.

Бумага фильтровальная разной плотности.

Капельницы любого исполнения емкостью 50 мл из стекла марки ХС по ГОСТ 25336-82Е.

Палочки стеклянные.

Трубки стеклянные внешним диаметром 5-8 мм.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Аммоний надсернокислый по ГОСТ 20478-75.

Аммоний роданистый по ГОСТ 27067-86 (СТ СЭВ 222-85).

Асбест волокнистый, ч, по ТУ 6-09-4010-75.

Бумага реактивная свинцовая по ТУ 6-09-3809-74.

Железо треххлористое, 6-водное, хч, по ГОСТ 4147-74.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328-77.

Кадмий уксуснокислый, 2-водный по ГОСТ 5824-79.

Калий йодистый по ГОСТ 4232-74.

Калий надсернокислый по ГОСТ 4146-74.

Калий роданистый по ГОСТ 4139-75.

Кислота серная, хч по ГОСТ 4204-77.

Кислота соляная по ГОСТ 3118-77.

Кислота уксусная по ГОСТ 61-75.

Кислота фосфорная, хч по ГОСТ 6552-58.

Крахмал растворимый по ГОСТ 10163-76.

Медь (II) сернокислая, ч по ТУ 6-09-4525-77.

Медь (II) сернокислая, 5-водная по ГОСТ 4165-78.

Парафин гомогенизированный, ч по ТУ 6-09-4112-75.

Сера элементарная, осч по ТУ 6-09-2546-77.

Спирт амиловый, ч по ТУ 6-09-3467-79.

Хлороформ по ТУ 6-09-4263-76.

Цинк уксуснокислый 2-водный по ГОСТ 5823-78

Стандарт-титры по ТУ 6-09-2540-87:

Йод, 0,01н и 0,1 н;

Калий двухромовокислый, 0,1 н;

Кислота соляная, 0,1 н;

Натрий серноватистокислый, 0,1 н;

При фотометрическом определении общего содержания сероводорода и его ассоциатов (см. п.7.3) необходим, кроме того, один из следующих реактивов:

п-Фенилендиамин по ТУ 6-09-995-76;

N,N -Диметил-п-фенилендиамин, ч по ТУ 6-09-07-1531-86;

N,N -Диметил-п-фенилендиамин сульфат, ч по ТУ 6-09-07-614-76;

N,N -Диметил-п-фенилендиамин дигидрохлорид по ТУ 6-09-07--1607-87;

N,N -Диэтил-п-фенилендиамин, ч по ТУ 6-09-07-543-86;

N,N - Диэтил-п-фенилендиамин сульфат по ТУ 6-09-07-1263-81.

Реактивы, квалификация которых не указана, должны быть "чистые для анализа" или хч.

6. ИОДИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

6.1. Подготовка к анализу

6.1.1. Приготовление раствора роданистого аммония (NH_4SCN) и роданистого калия ($KSCN$):

50 г роданида растворяют в 50 мл дистиллированной воды.

6.1.2. Приготовление раствора соляной кислоты плотностью 1,12 г/см^3.

К 65 мл дистиллированной воды приливают 100 мл соляной кислоты плотностью 1,19 г/см^3, не содержащей железа.

6.I.3. Приготовление 0,5 % индикаторного раствора крахмала:

смешивают 5 г растворимого крахмала с 50 мл дистиллированной воды и приливают 950 мл кипящей дистиллированной воды. Раствор консервируют прибавлением 2-4 мл консервирующего вещества (амилового спирта или хлороформа).

6.I.4. Приготовление титрованных растворов йода, тиосульфата натрия, бихромата калия и соляной кислоты производится в соответствии с инструкциями, приложенными к комплекту стандарт-титров.

6.I.5. При хранении титрованных растворов тиосульфата натрия и йода их нормальность постепенно уменьшается. Поскольку раствор йода расходуется быстрее, чем раствор тиосульфата натрия, то после приготовления из ампул фиксанала свежей порции титрованного раствора йода производят установку титра раствора тиосульфата натрия по йоду способом изложенным в приложении 6. Проверка титров растворов производится один раз в две недели.

6.I.6. При малом расходе раствора тиосульфата натрия его титр проверяется по бихромату калия способом, изложенным в приложении 6.

6.I.7. Хранить титрованные растворы йода и тиосульфата натрия следует в темном прохладном месте в емкостях из темного стекла.

6.2. Качественный анализ

Полный качественный анализ при подготовке пробы к последующему количественному анализу иодиметрическим методом проводится только для случая, указанного в приложении 3, когда ориентировочное содержание сероводорода и его ассоциатов в воде неизвестно.

В остальных случаях применяется неполный качественный анализ железосодержащих компонентов. Порядок использования результатов данного анализа приведен в приложениях I, 2, 3, 4.

Перед выполнением любых видов анализа воду освобождают от пленочной нефти собиранием с помощью фильтровальной бумаги, а при большом количестве нефти для её отделения используют делительную воронку.

6.2.I. В емкость, заполненную на 3/4 исследуемой водой, между пробкой и горловиной зажимают полоску свинцовой индикаторной бумаги, смоченной дистиллированной водой. Потемнение бумаги указывает на присутствие свободного сероводорода.

6.2.2. Если анализируемая вода не содержит черного или серого осадка, в широкогорлую колбу на I00 мл вносят 50 мл воды, подкисляют соляной кислотой плотностью I,I2 г/см^3 (0,5 - I мл) и проводят испытание со свинцовой бумагой в соответствии с п.6.2.I. Потемнение бумаги при подкислении воды указывает на присутствие связанного сероводорода.

6.2.3. Если анализируемая вода содержит черный или серый осадок, его отфильтровывают. В фильтрате определяют присутствие связанного сероводорода в соответствии с п.6.2.2. Если фильтрат вначала прозрачный, а затем начинает темнеть, то это свидетельствует о повышенном содержании железа в анализируемой воде. Вторичное фильтрование в таких случаях не проводится и дальнейший ход анализа остается без изменений, без учета содержания дополнительно выпавшего осадка сульфида железа.

Фильтр с осадком промывают дистиллированной водой, переносят в химический стакан, добавляют 5-I0 мл соляной кислоты, плотностью I,I2 г/см^3, персульфат аммония или калия (на кончике стеклянной палочки) и I мл раствора роданистого аммония или ка-

лия, приготовленного в соответствии с п.6.I.I. Перемешивают. Появление кроваво-красной окраски свидетельствует о наличии сульфида железа в осадке.

Если при качественном анализе сероводород не обнаружен, можно считать, что сероводород и его ассоциаты в данной пробе практически отсутствуют.

6.2.4. Ориентировочное определение содержания железа во взвешенном в анализируемой воде осадке осуществляется следующим образом. Выполняют анализ в соответствии с п.6.2.3, отмеряя определенный объем исследуемой воды (не менее 20 мл), фильтруют. Осадок на фильтре растворяют соляной кислотой плотностью I,I2 г/см^3. Фильтр промывают дистиллированной водой. Полученный раствор доводят дистиллированной водой до объема первоначально профильтрованной анализируемой воды.

6.2.5. I0 мл данного раствора наливают в пробирку, вносят несколько кристаллов персульфата аммония или калия и 0,2 мл раствора роданида аммония или калия. После внесения каждого реактива содержимое пробирки перемешивают. Пробирку с полученным раствором рассматривают сбоку на белом фоне.

6.2.6. В случае появления светло-розовой или более бледной окраски содержание взвешенных соединений железа в пробе из расчета на элементарное железо не превышает I мг/л, а если окраска умеренно-розовая или красная, то содержание железа во взвеси больше I мг/л.

6.2.7. Пластовые и нефтепромысловые воды, как правило, содержат менее I мг/л растворенного железа при суммарной концентрации сероводорода и его ассоциатов более I00 мг/л при условии, если величина pH воды не ниже 5,5. Если эти условия не выполняются или необходимые данные текущих анализов отсутствуют, производится

также ориентировочное определение содержания в анализируемой воде ионов двухвалентного железа (Fe^{2+}) в соответствии с приведенными ниже операциями.

6.2.8. 10 мл фильтрата анализируемой воды наливают в пробирку и выполняют п.6.2.5, предварительно добавив в содержимое пробирки 0,15 мл раствора соляной кислоты при перемешивании.

Содержание железа в данном случае определяется в соответствии с п.6.2.6., но результат относят к содержанию железа в ионной (растворимой) форме.

6.2.9. При суммарном содержании сероводорода и его ассоциатов в воде до 5 мг/л и одновременном присутствии ионов Fe^{2+} в количестве более 1 мг/л возможно только ориентировочное определение суммарного содержания сероводорода и его ассоциатов. В этом случае определение проводится иодиметрическим методом (второй вариант) или фотометрическим. При определении иодиметрическим методом пробу консервируют 10 % уксуснокислым раствором ацетата кадмия. В рабочем журнале в этом случае необходимо делать запись "ориентировочно".

6.3. Количественный анализ. Первый вариант

6.3.1. Проведение анализа

В коническую колбу вместимостью 250 мл наливают примерно 20 мл дистиллированной воды, вносят около 1 г йодистого калия, прибавляют 1 мл раствора соляной кислоты плотностью 1,12 г/см^3, а при консервации пробы щелочью - 2 мл. Полученную смесь перемешивают, приливают к ней 10 мл отмеренного пипеткой титрованного раствора йода и снова перемешивают. Затем добавляют из мерной пипетки, носик которой опущен на дно колбы, определенное количество отобранной воды, которую фильтруют, если это предусмат-

ривается схемой анализа, приведенной в приложении I. В остальных вариантах на анализ берется освобожденный от плавающей нефти верхний слой жидкости, который не фильтруется, за исключением случаев присутствия в воде нерастворимых в воде сульфидов тяжелых металлов (кроме железа). Фильтрование производится тем же способом, что и при консервации проб (п.3.3).

Количество анализируемой воды для одного количественного определения, а также нормальности титрованного раствора йода следует принимать в соответствии с таблицей I.

6.3.2. Смесь, полученную по п.6.3.I, встряхивают и оттитровывают избыток йода раствором тиосульфата натрия с той же нормальной концентрацией, что и у примененного для анализа титрованного раствора йода.

В конце титрования, когда цвет раствора станет соломенно-желтым, добавляют I мл 0,5 % водного раствора крахмала. Титрование заканчивают при обесцвечивании полученной смеси.

6.3.3. Если наличие избытка йода в подготовленной для титрования смеси вызывает сомнение, в неё сразу добавляют 0,5 % раствор крахмала. Если посинения окраски раствора не наблюдается, следует уменьшить объем анализируемой воды или применить титрованный раствор йода с большей нормальностью.

Таблица I

Предполагаемое общее содержание сероводорода и его ассоциатов, мг/л	Количество анализируемой воды, мл, для титрованного раствора йода с нормальностью		
	0,02	0,05	0,I
5 - 25	I00	-	-
25 - 50	50	I00	-
50- I50	-	50	I00
I50 -300	-	25	50

Продолжение табл. I

Предполагаемое общее содержание сероводорода и его ассоциатов, мг/л	Количество анализируемой воды, мл, для титрованного раствора йода с нормальностью		
	0,02	0,05	0,I
300-800	-	I0	20
800-I600	-	5	I0
Более I600	-	-	5

6.3.3. Обработка результатов. Первый вариант

6.3.3.I. Суммарное содержание сероводорода и его ассоциатов (мг/л) в пересчете на недиссоциированный сероводород вычисляется по формуле

$$C_s = \frac{17040(V_1K_1 - V_2K_2)\cdot N\cdot K_r}{V_p}, \qquad (2)$$

где V_1 – количество прибавленного раствора йода, мл;

K_1 – поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора йода к точному значению;

V_2 – количество раствора тиосульфата натрия, израсходованного на обратное титрование, мл;

K_2 – поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора тиосульфата натрия к точному значению;

N – нормальность титрованного раствора тиосульфата или йода (по табл.I);

V_p – количество исследуемой воды, взятой пипеткой на анализ, мл;

K_r – поправочный коэффициент на добавку консервирующего реагента (раствора гидроокиси натрия), равный I,0I.

При отсутствии консервации пробы $K_r = 1$.

6.3.3.2. За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допустимые расхождения между которыми не должны превышать значений, указанных в таблице 2;

доверительная вероятность 0,95.

Промежуточные значения допускаемых расхождений находятся путем линейной интерполяции табличных данных.

Значения относительных стандартных отклонений, приведенные в табл. 2, справедливы при условии, если количество воды, взятой на каждый анализ, не меньше указанного в табл.I. В противном случае табличные данные увеличиваются во столько же раз, во сколько занижен объем воды по сравнению с оптимальным по табл.I. Занижение объема не должно превышать 2,5; в этом случае анализ следует повторить с большим количеством воды.

Таблица 2

Пределы изменения концентрации, мг/л	Допускаемое расхождение, мг/л	Относительное стандартное отклонение, %
5 - 25	I - 2	7 - 3
25 - 50	2	3 - I,5
50 - I50	2 - 3	I,5 - 0,7
Более I50	Не более 2 % от установленной концентрации	0,7 - I

6.4. Количественный анализ. Второй вариант

6.4.I. Проведение анализа

Емкость с выпавшим на дно осадком сульфида кадмия откупоривают. Сифоном отсасывают примерно половину прозрачной жидкости. В случае попадания взвеси в жидкость её следует фильтровать через фильтрующую воронку с целью улавливания следов сульфида. Далее отсасывают следующую порцию жидкости, которую профильтровывают через ту же воронку, оставляя в емкости для отбора проб приблизительно 50 мл концентрированной суспензии для последующего анализа.

Если проба была отобрана в мерные колбы емкостью 50 или I00 мл, с пробой поступают также, как с концентрированной сус-

пензией.

6.4.2. В отдельную склянку (А) приливают определенное количество 0,I н раствора йода (мл), рассчитанное по формуле

$$V_{I_2} = 0{,}001 \cdot C_S \cdot V_w \quad , \qquad (3)$$

где C_S – предполагаемое суммарное содержание сероводорода и его ассоциатов в анализируемой воде, мг/л;

V_w – объем пробы анализируемой воды, мл

Полученный по формуле (3) результат округляется в большую сторону с точностью до I мл.

Затем в ту же склянку добавляют раствор соляной кислоты плотностью I,I2 г/см^3, объем которого равен двум объемам раствора йода, рассчитанного по формуле (3). Склянку закрывают пробкой и перемешивают содержание.

6.4.3. В емкость с оставшейся после сифонирования суспензией наливают примерно 4/5 приготовленной согласно п.6.4.2 иодосодержащей смеси, считая на объем и перемешивают. В эту емкость вставляют фильтрующую воронку с осадком сульфида кадмия и обрабатывают осадок на фильтре оставшимся количеством йодосодержащей смеси. Остатки раствора с фильтра смывают в эту же емкость дистиллированной водой. В промежутках времени между всеми операциями, связанными с обработкой осадка сульфида йодосодержащей смесью, фильтр с осадком следует накрывать стеклом, а емкость со вставленной фильтрующей воронкой помещать в темное место. Контроль за полнотой растворения на фильтре осадка сульфида осуществляют визуально. В случае необходимости обработку фильтра повторяют фильтратом.

При отборе проб в емкости вместимостью 50 и I00 мл обработка осадка сульфида кадмия осуществляется аналогичным образом, но без фильтрации взвеси. Содержимое целиком переводится в склянку

В вместимостью 0,5 л. Осадок сульфида кадмия, осевший на стенках емкости, в которую была отобрана проба, смывают дистиллированной водой. Если осадок не смывается полностью, его обрабатывают оставшимся количеством йодосодержащей смеси (примерно I/5 от первоначального объема). Остатки йодсодержащей смеси из склянки А без потерь переводятся в склянку В дистиллированной водой.

6.4.4. Через 5 минут после обработки концентрированной суспензии реактивами проверяют визуально наличие желтого осадка в пристенной области у дна емкости. При отсутствии осадка раствор переливают в склянку А, в которой до этого готовилась иодосодержащая смесь, для последующего титрования. При отборе проб в емкости объемом 50 и I00 мл титрование ведут в склянке В. Избыток йода оттитровывают раствором тиосульфата натрия по крахмалу до обесцвечивания.

Если осадок сульфида полностью не растворился, время обработки осадка иодосодержащей смесью увеличивают.

6.4.5. Если проба консервировалась уксуснокислым раствором ацетата кадмия, дополнительно выполняется холостое определение. Отмеряют пипеткой I00 мл фильтрата, полученного после фильтрации через стеклянный фильтр по п.6.4.I и проводят титрование как в первом варианте йодиметрического определения, приливая фильтрат к реакционной смеси, содержащей I0мл 0,I н раствора йода. Для обратного титрования в данном случае следует использовать раствор тиосульфата с нормальностью 0,02 или 0,05.

6.4.6. Обработка результатов. Второй вариант

6.4.6.I. Суммарное содержание сероводорода и его ассоциатов (мг/л) в пересчете на недиссоциированный сероводород вычисляется по формуле

$$C_S = \frac{17040\,(0{,}1 \cdot V_1 \cdot K_1 - N_{Na_2S_2O_3} \cdot V_2 \cdot K_2)}{V_1 - V_2} - C_B \,, \qquad (4)$$

6-1521

где $N_{Na_2S_2O_3}$ – нормальность титрованного раствора тиосульфата натрия, использовавшегося при основном определении;

V_1 – количество прибавленного раствора йода, мл;

K_1 – поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора йода к точному значению;

V_2 – количество раствора тиосульфата натрия, израсходованного на обратное титрование, мл;

K_2 – поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора тиосульфата натрия к точному значению;

V_c – суммарное количество жидкости (с учетом консерванта), залитой в емкость при отборе пробы, мл;

V_z – количество прибавленного раствора консервирующего реагента (ацетата кадмия), мл;

C_B – величина, соответствующая поправке к величине C_S, вычисляющаяся в случае проведения холостого определения.

Для вычисления величины C_B используется следующая формула:

$$C_B = 170{,}4 \cdot (0{,}1 \cdot V_1 \cdot K_1 - N_B^{Na_2S_2O_3} \cdot V_B \cdot K_B) \cdot \frac{V_S}{V_c - V_z}, \quad (5)$$

где $N_B^{Na_2S_2O_3}$ – нормальность раствора тиосульфата натрия, использовавшегося при холостом определении;

V_1 – количество прибавленного раствора йода, равное 10 мл;

K_1 – поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора йода к точному значению;

V_B, K_B – величины, аналогичные величинам V_2, K_2 в формуле (4), но относящиеся к холостому определению;

V_S – количество концентрированной суспензии, выделенной из отобранной пробы, мл;

V_c, V_z – величины, соответствующие величинам V_c, V_z в формуле (4).

При отборе проб в емкости вместимостью 50 и 100 мл величины V_3 и $V_г$ равны между собой, поскольку жидкость в этом случае не сифонируется. Когда холостое определение не приводится, величина $C_в$ принимается равной нулю.

6.4.6.2. Достоверность результатов анализа определяется по аналогии с первым вариантом анализа (п.6.3.3.2), с использованием данных табл.2. Однако во втором варианте значения относительного стандартного отклонения, приведенные в табл.2, не зависят от количества воды, взятой на анализ, поскольку количество это в любом случае достаточно велико.

Данные табл.2 не распространяются на ориентировочный анализ для условий, предусмотренных в п.6.2.9, поэтому в этом случае за результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, независимо от того, насколько два первичных результата отличаются друг от друга. При ориентировочном анализе допускается также выдавать результат по единственному определению.

7. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

7.I. Подготовка к анализу

Все реактивы для анализа готовят на дистиллированной воде, перегнанной в стеклянной посуде.

7.I.I. 0,I н раствор соляной кислоты готовят из фиксанала на свежепрокипяченной и охлажденной дистиллированной воде.

7.I.2. 0,0I н раствор гидроокиси натрия готовят растворением 0,4 г кристаллической гидроокиси натрия ($NaOH$) в свежепрокипяченной дистиллированной воде с последующим доведением объема до I литра.

7.I.3. Раствор серной кислоты (I:I) готовят осторожным при-

ливанием концентрированной серной кислоты (H_2SO_4) к дистиллированной воде при непрерывном перемешивании и охлаждении.

7.I.4. Реактив А представляет собой раствор п-фенилендиамина или его производных, указанных в разделе 5, в растворе серной кислоты (I:I) и приготавливается следующим образом: в I00 мл раствора серной кислоты (I:I) растворяют 0,03 г п-фенилендиамина, или *N,N*- диметил-п-фенилендиамина или *N,N* - диэтил-п-фенилендиамина. В случае использования сульфат или дигидрохлорид-производных *N,N*- диметил-п-фенилендиамина и *N,N*- диэтил-п-фенилендиамина отвешивается 0,05 г одного из данных реактивов. Полученный раствор хранят в холодильнике не более двух месяцев.

7.I.5. Реактив В получают растворением 1 г хлорного железа ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) в дистиллированной воде с последующим доведением объема до 50 мл. После отстаивания раствор декантируют.

7.I.6. Смесь для получения газообразного сероводорода приготавливают смешением порошкообразной серы, измельченной в ступке, с парафином и измельченным асбестом в соотношении 3:5:2 по массе. При нагревании выше I70°С из расплава данной смеси выделяется сероводород. При охлаждении реакция прекращается, но вновь вызывается нагреванием. Исходную смесь можно заготовлять заранее и расходовать по мере необходимости (I г смеси дает около I50 мл газообразного сероводорода). Получение газообразного сероводорода производят в вытяжном шкафу.

7.I.7. Приготовление стандартных растворов и построение калибровочной кривой для количественного анализа фотометрическим методом.

Приготовление стандартных растворов производится в вытяжном шкафу.

Метод приготовления стандартных растворов основан на нас-

щении газообразным сероводородом 0,I н раствора соляной кислоты с последующей нейтрализацией полученного раствора гидратом окиси натрия до pH II÷I2, при которой происходит образование кислой соли сероводородной кислоты ($NaHS$).

Применение в качестве поглотителя сероводорода 0,I н раствора соляной кислоты обусловлено тем, что в солянокислой среде этот газ практически не окисляется кислородом воздуха.

7.I.8. Смесь, полученную по п.7.I.6, помещают в перегонную колбу емкостью I00 мл, которую закрывают стеклянной пробкой и закрепляют на колбонагревателе или электроплитке с закрытой спиралью на асбестовой прокладке. На отвод перегонной колбы надевают кусок резинового шланга длиной около 0,5 м. Смесь в колбе нагревают до начала выделения из неё газообразного сероводорода, что определяют с помощью смоченной водой свинцовой индикаторной бумаги. После этого сероводород в течение нескольких минут пропускают из шланга, опущенного на дно бутыли емкостью 0,5 л через раствор соляной кислоты, налитый в эту бутыль (она заполняется раствором примерно наполовину). Вместо бутыли можно также применять склянку с тубусом той же вместимости, что требует, однако, более осторожного выполнения операции. После пропускания сероводорода указанные емкости закрывают пробками и периодически встряхивают через каждые 5-7 минут в течение 0,5 часа. Затем раствор переливают в стакан емкостью 250 мл, в который помещают электроды от подготовленного к измерению pH-иономера.

Кислотный раствор в стакане подщелачивают 25 % раствором гидроокиси натрия, быстро приливаемым из пипетки до тех пор, пока pH раствора не возрастет до II÷I2.

Полученный раствор бисульфида натрия ($NaHS$) сразу

же переливают в мерную колбу вместимостью 250 мл и немедленно определяют содержание бисульфида (в пересчете на газообразный сероводород) по первому варианту иодиметрического определения (6.3). После установления точной концентрации бисульфида в растворе (C_S , мг/л) его разбавляют 0,0I н раствором гидроокиси натрия до концентрации I0 мг/л (в пересчете на свободный H_2S).

Количество исходного раствора бисульфида натрия (мл) , которое нужно взять для получения раствора бисульфида с концентрацией I0 мг/л (по сероводороду) находится по формуле

$$V_{NaHS} = \frac{2500}{C_S} . \qquad (6)$$

Рассчитанное количество раствора бисульфида соответствует кратности разведения в мерной колбе вместимостью 250 мл. Исходный раствор вносится в мерную колбу калиброванной пипеткой либо из бюретки.

7.I.9. Для построения калибровочной кривой в мерных колбах емкостью I00 мл готовят серию стандартных растворов бисульфида натрия с содержанием 0,05; 0,I; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6 мг связанного сероводорода (H_2S) в I л раствора.

В мерные колбы добавляют соответственно 0,5; I; 2; 3; 4; 5 и 6 мл приготовленного раствора бисульфида и разбавляют 0,0I н раствором гидроокиси натрия до метки.

Проводят фотометрическое определение оптической плотности приготовленных стандартных растворов по п. 7.3.

Кроме того, один замер оптической плотности производят с использованием чистой дистиллированной воды (холостая проба), внося в неё требуемые количества реактивов. В качестве раствора сравнения использовать дистиллированную воду. Выбор рабочей

длины кюветы должен определяться оптимальным диапазоном измеряемых оптических плотностей и позволять вести измерение оптической плотности наиболее интенсивно окрашенного раствора, соответствующего содержанию сероводорода 0,6 мг/л.

При построении калибровочных кривых на оси абсцисс откладывают значения, соответствующие содержанию связанного сероводорода в стандартных растворах (мг/л), а на оси ординат значения оптической плотности стандартных растворов для области спектра, соответствующего длине волны 670±25 нм.

7.I.IO. Приготовление эталона для оценки правильности выбора разведения анализируемой воды (п.7.3.I).

Готовят насыщенный раствор сернокислой меди ($CuSO_4$)или медного купороса ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) в дистиллированной воде, который фильтруют и подкисляют серной кислотой (I:I) из расчета I мл на IOO мл раствора.

Приготовленный раствор последовательно разбавляют дистиллированной водой до концентрации, соответствующей наибольшей оптической плотности по калибровочной кривой, построенной ранее (см. 7.I.9).

Наибольшей оптической плотности соответствует концентрация сероводорода, равная 0,6 мг/л. Для приготовления эталона полученный раствор заливают в мерную колбу вместимостью 25 мл и плотно закрывают.

Срок хранения раствора при условии полной герметизации практически не ограничен.

7.2. Качественный анализ

Качественный анализ проводят в соответствии с пп.6.2.I-6.2.3.

7.3. Количественный анализ

7.3.I. Фиксирование сероводорода рекомендуется проводить в пробах на месте отбора. В мерную колбу вместимостью 25 мл точной пипеткой отмеривают такое количество профильтрованной исследуемой воды, чтобы после разбавления бидистиллированной водой до метки содержание сероводорода и его ассоциатов в смеси не превышало 0,6 мг/л. Содержимое колбы перемешивают, добавляют 0,3 мл реактива А (см.7.I.4) и, после перемешивания, 0,I5 мл реактива В (7.I.5), затем пробу снова перемешивают, закрывают пробкой и после окрашивания смеси в голубой цвет сравнивают интенсивность окраски смеси и эталона, приготовленного по 7.I.I0 . Если интенсивность окраски анализируемой смеси больше эталонной или слишком бледная, то фиксирование пробы повторяют соответственно с меньшим или большим объемом исследуемой воды. После этого пробу доставляют в лабораторию для колориметрирования. В период доставки проба должна находиться в темноте.

7.3.2. В лаборатории пробу нагревают в течение 5 минут на водяной бане при температуре 80-90°С в той же колбе, в которую отбиралась анализируемая вода, предварительно закрыв горловину колбы ватой. После этого колбу охлаждают до комнатной температуры и колориметрируют её содержимое в соответствии с п.7.3.4.

7.3.3. При анализе проб, законсервированных ацетатом цинка по п.3.6.2, отобранная вода подкисляется при перемешивании водным раствором серной кислоты (I:I) из расчета 4 мл раствора на I00 мл содержимого пробы. Дальнейший анализ полученной смеси ведется в соответствии с п.7.3.I.

7.3.4. Колориметрирование производится через 30 минут после добавки реактивов. Непосредственно перед колориметрированием к смеси добавляют 0,5 мл фосфорной кислоты плотностью I,70-

I,72 г/см^3 с последующим перемешиванием.

7.3.5. Обработка результатов

7.3.5.I. Суммарное содержание сероводорода и его ассоциатов (мг/л) в пересчете на недиссоциированный сероводород вычисляется по формуле

$$C_s = \frac{a \cdot V_y \cdot K_r}{V_w}, \qquad (7)$$

где a – суммарная концентрация сероводорода и его ассоциатов, найденная по калибровочному графику, мг/л;

V_y – вместимость применяемой для анализа мерной колбы, мл (в нашем случае V_y = 25 мл);

V_w – количество исследуемой воды (мл), разбавленной в мерной колбе до 25 мл;

K_r – поправочный коэффициент на добавку консервирующего реагента (раствора ацетата цинка) и разбавленной серной кислоты, равный I,05. При отсутствии консервации пробы величина K_r = I.

7.3.5.2. За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов параллельных определений, допустимые расхождения между которыми не должны превышать значений,указанных в табл. 3; доверительная вероятность 0,95.

Промежуточные значения допускаемых расхождений находятся путем линейной интерполяции табличных данных.

Таблица 3

Пределы изменения концентрации, мг/л	Допускаемое расхождение, мг/л	Относительное стандартное отклонение,%
0,05 - I,0	0,02 - 0,2	I5 - 7
I,0 - 5,0	0,2 - 0,4	7 - 3

8. МЕТОДИКА РАСЧЕТА СОДЕРЖАНИЯ НЕДИССОЦИИРОВАННОГО СЕРОВОДОРОДА

Данную методику рекомендуется применять в практике научно-исследовательских и проектных работ, а также в промысловой практике при необходимости снятия характеристик процессов, в которых принимает участие преимущественно недиссоциированный (газообразный) сероводород. К таким процессам относятся, например, отдувка сероводорода химически инертными по отношению к нему газами; процессы, связанные с оценкой коррозионной агрессивности вод, разработкой мероприятий по защите окружающей среды от загрязнения сероводородом, а также соблюдением норм техники безопасности.

8.I. Исходные данные, их определение и граничные условия применимости.

8.I.I. Химический шестикомпонентный состав пластовой воды, $G_1, G_2 \ldots\ldots G_6$, выраженный в мг-экв/л.

8.I.I.I. G_1 - содержание ионов кальция Ca^{2+}. Определяется комплексонометрическим методом, изложенным в сборнике: "Унифицированные методы исследования качества вод", Ч. I-М.: Издательский отдел Управления Секретариата СЭВ. - I977, 832 с., с.2I0-2I5.

8.I.I.2. G_2 - содержание ионов магния Mg^{2+}. Определяется комплексонометрическим или фотометрическим методом, изложенным в сборнике Управления Секретариата СЭВ (п.8.I.I.I), с.285-295.

8.I.I.3. G_3 - суммарное содержание ионов натрия Na^{+} и калия K^{+}. Определяется расчетным методом по разности между суммарным содержанием анионов и катионов.

8.I.I.4. G_4 - содержание бикарбонат-ионов HCO_3^-. Опреде-

ляется ацидиметрическим методом по методике, изложенной в сборнике Управления Секретариата СЭВ (п.8.I.I.I), с.222-230.

8.I.I.5. G_5 - содержание хлорид-ионов Cl^-. Определяется аргентометрическим или меркуриметрическим методами, изложенными в сборнике Управления Секретариата СЭВ (п.8.I.I.I), с.743-749.

8.I.I.6. G_6 - содержание сульфат-ионов SO_4^{2-}. Определяется по ГОСТ 4389-72.

Содержание указанных выше ионов шестикомпонентного состава ограничивается условием, изложенным в соответствии с п.8.2.3.

8.I.2. Показатель содержания водородных ионов - величина pH по прибору (pHпр). Определяется в соответствии с паспортом универсального иономера ЭВ-74. Величина pHпр ограничивается следующим условием: истинное значение pH воды с учетом поправок согласно п.8.2.4 не должно превышать девяти.

8.I.3. Температура анализируемой воды в момент отбора пробы , t ,°С. Определяется в соответствии с рекомендациями, изложенными в сборнике Управления Секретариата СЭВ (п.8.I.I.I), с.642-643.

При температуре воды в момент отбора выше 45°С, вычисление содержания недиссоциированного сероводорода не проводится. В этом случае возможно лишь ориентировочное определение суммарного содержания сероводорода и его ассоциатов после охлаждения пробы.

8.I.4. Плотность пластовой воды (масса удельная) ρ , г/см^3. Определяется ареометром или с помощью пикнометра, а также мерных колб по методике, изложенной в сборнике Управления Секретариата СЭВ (п.8.I.I.I), с.300-303. Величина плотности

анализируемой воды ограничивается условием в соответствии с п.8.2.3.

8.I.5. Суммарное содержание сероводорода и его ассоциатов в анализируемой воде в пересчете на недиссоциированный сероводород C_S , мг/л. Определяется после обработки результатов анализов по пп. 6.3.3, 6.4.6, 7.3.5.

8.2. Порядок расчета

8.2.I. Химический состав воды, выраженный в мг -экв/л, переводится в г-и/I000 г H_2O по формуле

$$m_i = \frac{G_i}{z_i(1000\rho - B)}, \qquad (8)$$

где G_i - концентрация иона, мг-экв/л;

z_i - заряд иона в целых положительных числах;

B - общее содержание растворенных в воде солей, г/л.

8.2.2. При отсутствии готового расчетного значения величины В по данным шестикомпонентного анализа, она рассчитывается по формуле

$$B = \sum_{i=1}^{6} b_i = \sum_{i=1}^{6} \frac{G_i M_i}{1000 z_i}, \qquad (9)$$

где M_i - масса иона, а.е.;

b_i - содержание в анализируемой воде одного из шести компонентов, указанных в пп. 8.I.I.I - 8.I.I.6, г/л.

8.2.3. Определяется ионная сила раствора, создаваемая солевыми компонентами пластовой воды:

$$\mu = 0{,}5 \cdot (m_{Na^+ + K^+} + m_{HCO_3^-} + m_{Cl^-}) + 2 \cdot (m_{Ca^{2+}} + m_{Mg^{2+}} + m_{SO_4^{2-}}), \qquad (10)$$

где $m_{Na^+ + K^+}$, $m_{Ca^{2+}}$ и т.д. - концентрация ионов в воде, г-и/I000 г H_2O . Полученное значение μ не должно превышать 6,7, иначе дальнейший расчет становится невозможным.

8.2.4. Находится pHи - истинное значение pH воды при ионной

силе μ :

$$pHи = pHпр + \Delta pHпр \qquad (II)$$

где pHпр – значение pH воды, снятое на иономере;

Δ pHпр – поправка к величине pHпр, которая определяется по приложению 7 в зависимости от величины ионной силы.

8.2.5. Содержание недиссоциированного сероводорода C_{H_2S} (мг/л) в пластовой воде вычисляется по формуле

$$C_{H_2S} = \frac{C_S}{10^{pHи - pK_{1H_2S}} \cdot \gamma_{H^+} + 1}, \qquad (I2)$$

где γ_{H^+} – коэффициент активности ионов водорода, определяемый по ионной силе раствора (см.приложение 7);

pK_{1H_2S} – отрицательный логарифм концентрационной константы первой ступени ионизации сероводородной кислоты.

Величина pK_{1H_2S} вычисляется по приложению 8 в зависимости от температуры и истинной величины pHи анализируемой воды. Пример вычисления содержания недиссоциированного сероводорода приведен в приложении 9.

9. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

9.I. Общие требования по безопасному ведению работ на месторождениях, в газе которых объемное содержание сероводорода не превышает 6 %, должны соответствовать „Инструкции по безопасности работ при разработке нефтяных, газовых и газоконденсатных месторождений, содержащих сероводород", утвержденной Госгортехнадзором СССР 5 декабря I977 г.

Свойства и действие сероводорода на человека, оказание доврачебной помощи пострадавшим при отравлении сероводородом, приборы для контроля концентрации и средства индивидуальной защиты приведены в приложениях I, 2, 3 и 5 „Инструкции по безо-

пасности работ при разработке нефтяных, газовых и газоконденсатных месторождений, содержащих сероводород", утвержденный Госгортехнадзором СССР 5 декабря 1977 г.

9.2.На месторождениях, где объемное содержание сероводорода в газе превышает 6 %, следует принимать дополнительные меры предосторожности согласно „Инструкции по безопасному ведению работ при разведке и разработке нефтян ., газовых и газоконденсатных месторождений с высоким содержанием сероводорода и других вредных и агрессивных веществ", утвержденной Госгортехнадзором СССР 17 июня 1982 г.

9.3. Лица, занимающиеся отбором проб, должны пройти специальный инструктаж.

9.4. Все работы, проводимые в химических лабораториях, должны осуществляться в соответствии с "Основными правилами работы в химических лабораториях". - М.: Химия, 1979 г.- 88 с.

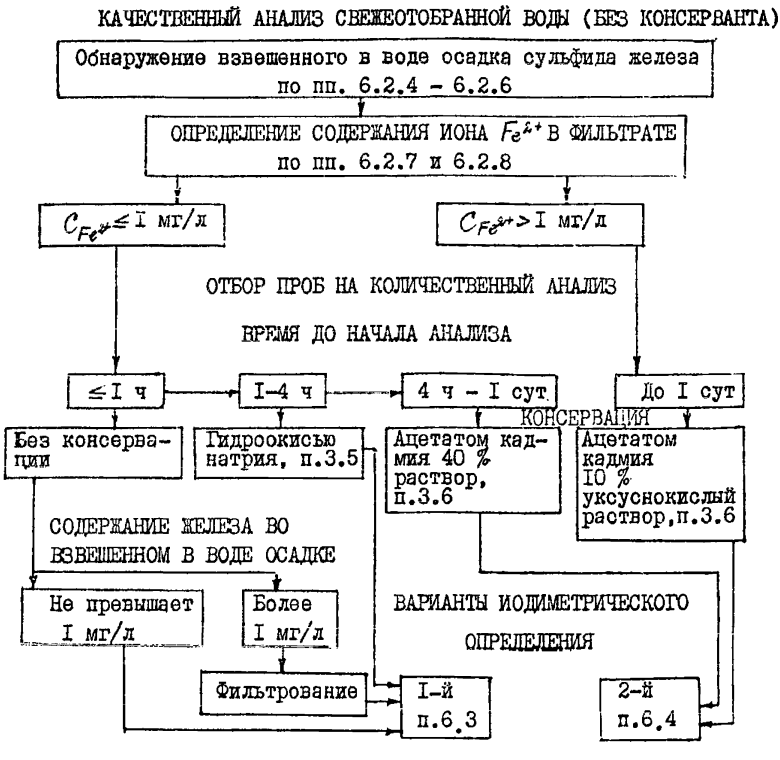
9.5. Категорически запрещается получение газообразного сероводорода вне вытяжного шкафа или в условиях неисправной работы вентиляции.

9.6. Следует помнить, что реактив А содержит серную кислоту.

ПРИЛОЖЕНИЕ I

Обязательное

СХЕМА АНАЛИЗА ВОДЫ ПРИ СУММАРНОМ СОДЕРЖАНИИ СЕРОВОДОРОДА И ЕГО АССОЦИАТОВ ПО ТЕКУЩИМ АНАЛИЗАМ БОЛЕЕ 5 МГ/Л

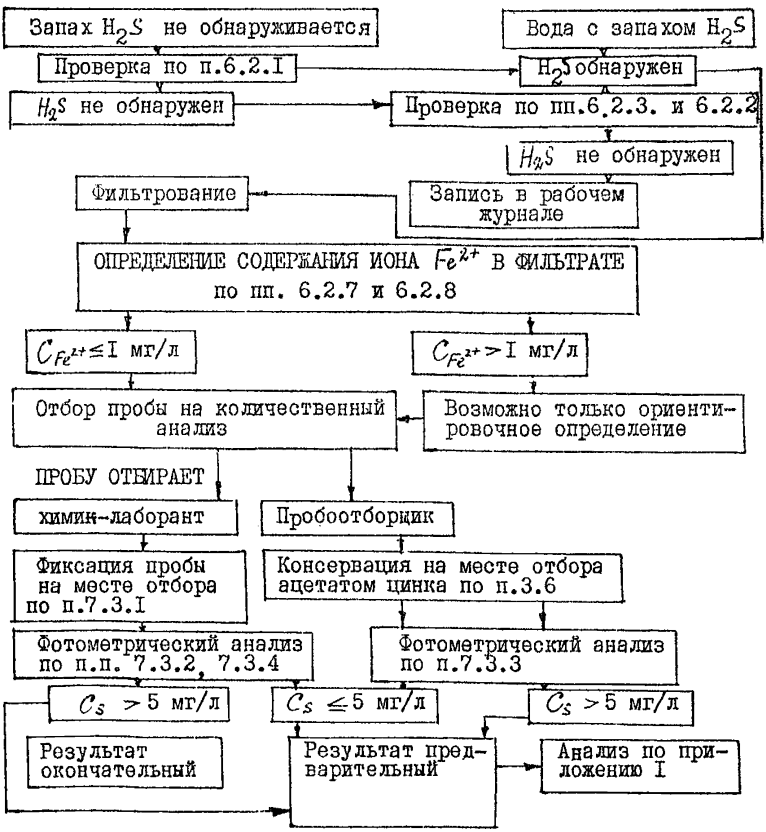


ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Обязательное

СХЕМА АНАЛИЗА ВОДЫ ПРИ СУММАРНОМ СОДЕРЖАНИИ СЕРОВОДОРОДА И ЕГО АССОЦИАТОВ ПО ТЕКУЩИМ АНАЛИЗАМ МЕНЕЕ 5 МГ/Л

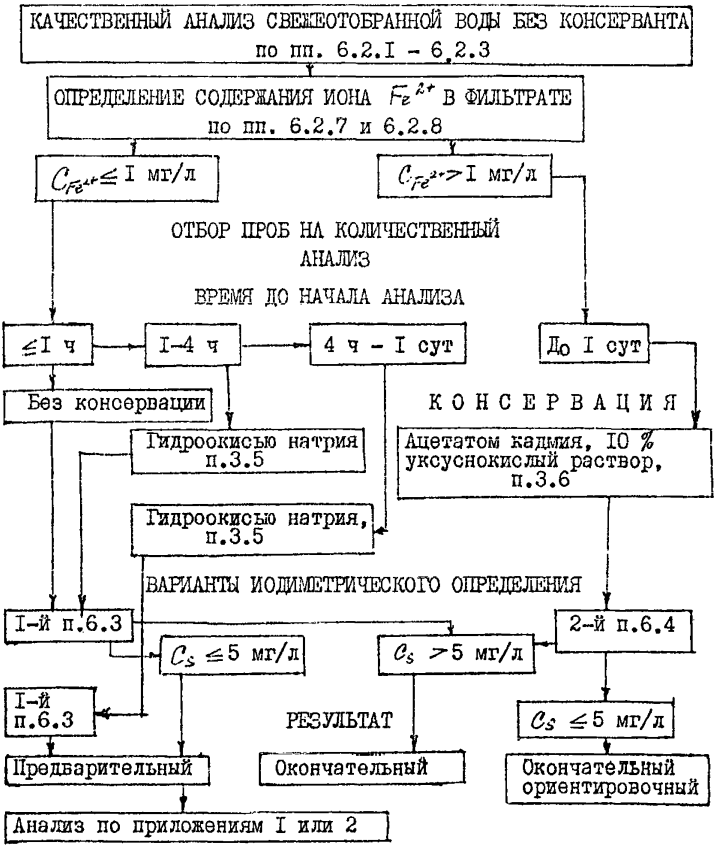
КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ СВЕЖЕОТОБРАННОЙ ВОДЫ (БЕЗ КОНСЕРВАНТА)



ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Обязательное

СХЕМА АНАЛИЗА ВОДЫ ДЛЯ СЛУЧАЯ, КОГДА ОРИЕНТИРОВОЧНОЕ СОДЕРЖАНИЕ СЕРОВОДОРОДА И ЕГО АССОЦИАТОВ В АНАЛИЗИРУЕМОЙ ВОДЕ НЕИЗВЕСТНО



ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Обязательное

СПОСОБЫ КОНСЕРВАЦИИ ПРОБ ПЕРЕД АНАЛИЗОМ

Способ консервации	Условия применения	Предельное время до начала анализа, ч	Метод химанализа
I. Гидроокисью натрия по п.3.5	C_s >5 мг/л $C_{Fe^{2+}} \leq$ I мг/л	4	Иодиметрический, I вариант, п.6.3
2. 40% раствором ацетата кадмия по п.3.6	То же	24	Иодиметрический, 2-й вариант, п.6.4
3. I0% уксуснокислым раствором ацетата кадмия по п.3.6	$C_s \leq$I00 мг/л $C_{Fe^{2+}}$> I мг/л	То же	То же
4. I0% раствором ацетата цинка по п.3.6	$C_s \leq$5 мг/л	-"-	Фотометрический, п.7.3

Примечания: I. Во 2-й графе таблицы C_s - общее содержание сероводорода и его ассоциатов в пробе; $C_{Fe^{2+}}$ - содержание ионов двухвалентного железа в фильтрате.

2. При выборе способа консервации следует учитывать, что в случае применения способов 2,3,4 время на проведение анализа и его сложность возрастают.

ПРИЛОЖЕНИЕ 5

Рекомендуемое

ФОРМА ЖУРНАЛЬНОЙ ЗАПИСИ

Дата отбора проб	Место отбора проб; вид и происхождение воды	Температура отбираемой воды, °С	Проводимая обработка при отборе проб					Количество проб, взятых на анализ	Количество воды, взятое для определения, мл	Концентрация мг/л		Должность и подпись лиц, производивших отбор и подготовку пробы к анализу
			Без консервации	Фиксирование на месте отбора	Консервация					серо-водорода и его ассоциатов	недиссоциированного сероводорода	
					Гидроокись натрия	Ацетатами						
						цинка	кадмия	кадмия, уксусно-кислый раствор				

ПРИЛОЖЕНИЕ 6
Рекомендуемое

УСТАНОВКА ТИТРА РАСТВОРА ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ ПО БИХРОМАТУ КАЛИЯ

В коническую колбу вместимостью 500 мл наливают примерно 50 мл дистиллированной воды и приливают пипеткой 5, 10 или 20 мл 0,1 н раствора бихромата калия (соответственно для 0,02 н, 0,05 н или 0,1 н раствора тиосульфата натрия). Затем добавляют 2 г йодистого калия и 8 мл концентрированной соляной кислоты, хорошо перемешивают, разбавляют раствор дистиллированной водой приблизительно до 400 мл и титруют выделившийся йод раствором тиосульфата при энергичном взбалтывании, пока цвет раствора из коричневого не перейдет в желтовато-зеленый . Тогда прибавляют 1,5-2 мл раствора крахмала и продолжают титровать до перехода цвета раствора из синего в изумрудно-зеленый. В случае проверки титра 0,02 н раствора тиосульфата при титровании используют бюретку вместимостью 50 мл, а в остальных двух случаях – 25 мл.

Коэффициент поправки K_2 к раствору тиосульфата натрия рассчитывают по формуле

$$K_2 = \frac{0,1\ V_{K_2Cr_2O_7}}{V_{Na_2S_2O_3} \cdot N_{Na_2S_2O_3}}, \qquad (13)$$

где $V_{K_2Cr_2O_7}$ – количество 0,1 н раствора бихромата натрия, взятого на титрование, мл;

$V_{Na_2S_2O_3}$ – количество раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование, мл;

$N_{Na_2S_2O_3}$ – нормальность первоначально приготовленного раствора тиосульфата натрия.

УСТАНОВКА ТИТРА РАСТВОРА ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ ПО ЙОДУ

В коническую колбу вместимостью 250 мл наливают 10–25 мл свежеприготовленного раствора йода (V_{J_2} , мл) и оттитровывают раствором тиосульфата натрия в соответствии с пп.6.3.1, 6.3.2, но без добавления исследуемой воды. Определяют затраченное на титрование количество раствора тиосульфата натрия ($V_{Na_2S_2O_3}$,мл), а затем вычисляют поправочный коэффициент K_2 (см. п.6.3.3.1) по формуле

$$K_2 = \frac{V_{J_2}}{V_{Na_2S_2O_3}} \cdot K_1 \quad , \qquad (14)$$

где K_1=1.

УСТАНОВКА ТИТРА РАСТВОРА ЙОДА ПО ТИОСУЛЬФАТУ НАТРИЯ

Установка титра раствора по свежеприготовленному раствору тиосульфата натрия производится аналогично установке титра раствора тиосульфата натрия по иоду.

В этом случае

$$K_1 = \frac{V_{Na_2S_2O_3}}{V_{J_2}} \cdot K_2 \, , \qquad (15)$$

где K_2 = 1.

ПРИЛОЖЕНИЕ 7

Обязательное

Таблица 4

ЗНАЧЕНИЯ ПОПРАВОК К ВЕЛИЧИНЕ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ (pH) И КОЭФФИЦИЕНТА АКТИВНОСТИ ИОНОВ ВОДОРОДА (γ_{H^+})

Ионная сила, μ	Поправка к величине pH, $\Delta pH_{пр}$	Коэффициент активности ионов водорода γ_{H^+}
0,01	0,04	0,913
0,015	0,05	0,900
0,02	0,05	0,890
0,03	0,06	0,874
0,04	0,07	0,863
0,05	0,07	0,854
0,06	0,08	0,847
0,07	0,08	0,841
0,08	0,09	0,835
0,09	0,09	0,830
0,10	0,10	0,826
0,12	0,10	0,819
0,14	0,11	0,813
0,16	0,11	0,808
0,18	0,12	0,803
0,20	0,12	0,800
0,25	0,13	0,805
0,30	0,13	0,816
0,35	0,13	0,828
0,40	0,13	0,841

Продолжение табл.4

Ионная сила, μ	Поправка к величине pH, $\Delta pH_{пр}$	Коэффициент активности ионов водорода γ_{H^+}
0,45	0,I3	0,854
0,50	0,I3	0,867
0,55	0,I3	0,879
0,60	0,I3	0,89I
0,70	0,I3	0,920
0,80	0,I3	0,949
0,90	0,I4	0,980
I,0	0,I4	I,0I5
I,I	0,I4	I,05
I,2	0,I4	I,093
I,3	0,I4	I,I3
I,4	0,I4	I,I7
I,5	0,I5	I,204
I,6	0,I5	I,25
I,7	0,I5	I,295
I,8	0,I5	I,345
I,9	0,I5	I,395
2,0	0,I5	I,448
2,I	0,I6	I,50
2,2	0,I6	I,56
2,3	0,I6	I,625
2,4	0,I6	I,69
2,5	0,I6	I,763
2,6	0,I6	I,83
2,7	0,I6	I,905

Продолжение табл. 4

Ионная сила μ	Поправка к величине pH, $\Delta pH_{пр}$	Коэффициент активности ионов водорода γ_{H^+}
2,8	0,I6	I,985
2,9	0,I6	2,07
3,0	0,I6	2,I6
3,I	0,I6	2,25
3,2	0,I5	2,35
3,3	0,I5	2,45
3,4	0,I5	2,56
3,5	0,I5	2,674
3,6	0,I5	2,80
3,7	0,I4	2,93
3,8	0,I4	3,065
3,9	0,I4	3,205
4,0	0,I4	3,353
4,I	0,I4	3,50
4,2	0,I4	3,65
4,3	0,I3	3,82
4,4	0,I3	4,00
4,5	0,I3	4,I79
4,6	0,I3	4,38
4,7	0,I2	4,59
4,8	0,I2	4,80
4,9	0,I2	5,04
5,0	0,II	5,298
5,I	0,II	5,55
5,2	0,I0	5,84

Продолжение табл.4

Ионная сила μ	Поправка к величине pH, Δ pHпр	Коэффициент активности ионов водорода γ_{H^+}
5,3	0,I0	6,I2
5,4	0,I0	6,405
5,5	0,I0	6,694
5,6	0,09	7,00
5,7	0,09	7,325
5,8	0,09	7,67
5,9	0,09	8,04
6,0	0,08	8,429
6,I	0,08	8,833
6,2	0,08	9,256
6,3	0,07	9,698
6,4	0,07	I0,I63
6,5	0,07	I0,65I
6,6	0,06	II,I62
6,7	0,06	II,698

ПРИЛОЖЕНИЕ 8
Обязательное

ВЫЧИСЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ КОНСТАНТЫ ПЕРВОЙ СТУПЕНИ ИОНИЗАЦИИ СЕРОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ (K_{1H_2S})

Цель расчета – нахождение величины $pK_{1H_2S} = -lgK_{1H_2S}$, входящей в расчетную формулу (I4), п.8.2.5.

При температуре, равной 25°С, величина pK_{1H_2S} вычисляется по формуле (I5), либо путем линейной интерполяции данных приведенной ниже таблицы.

$$pK_{1H_2S}^{25°C} = 0{,}906\ pHи + 0{,}I84\ (9-pHи)\ I{,}863-0{,}I69 \qquad (I5)$$

Формула (I5) справедлива в области значений $6{,}79 \leqslant pHи \leqslant 9$.

Таблица 5

ВЕЛИЧИНЫ pK_{1H_2S} В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИСТИННОЙ ВЕЛИЧИНЫ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ (pHи)

$pHи$	$pK_{1H_2S}^{25°C}$	$pHи$	$pK_{1H_2S}^{25°C}$
6,79 и ниже	6,79	7,90	7,208
6,80	6,79I	8,00	7,263
6,90	6,8I5	8,I0	7,32I
7,00	6,842	8,20	7,382
7,I0	6,872	8,30	7,445
7,20	6,904	8,40	7,5I2
7,30	6,939	8,50	7,583
7,40	6,978	8,60	7,656
7,50	7,0I8	8,70	7,733

Продолжение табл.5

$pH_И$	$pK_{1H_2S}^{25°C}$	$pH_И$	$pK_{1H_2S}^{25°C}$
7,60	7,061	8,80	7,813
7,70	7,107	8,90	7,897
7,80	7,156	9,00	7,985

В случае, если температура анализируемой воды отличается от 25°С, то к полученным значениям величин $pK_{1H_2S}^{25°C}$ прибавляют поправки $\Delta pK_{1H_2S}^{t_i°C}$ и вычисляют величины pK_{1H_2S} при температуре t_i °С в соответствии с формулой

$$pK_{1H_2S}^{t_i°C} = pK_{1H_2S}^{25°C} + \Delta pK_{1H_2S}^{t_i°C} . \qquad (16)$$

Величины поправок $\Delta pK_{1H_2S}^{t_i°C}$ вычисляются по формулам (17), (18) или находятся путем линейной интерполяции по данным табл.6

$$\Delta pK_{1H_2S}^{t_i=18\div45°C} = 10^{-0,0642\,lg\,t_i+0,922} - 6,796 \qquad (17)$$

$$\Delta pK_{1H_2S}^{t_i=0\div18°C} = 10^{-0,6606\,lg\,(t_i+273,15)+2,468} - 6,777 \qquad (18)$$

Следует учитывать, что при температуре выше 25°С поправки $\Delta pK_{1H_2S}^{t_i°C}$ имеют отрицательную величину.

Формула (17) рассчитана на вычисление в диапазоне температур t_i =18–45°С, а соотношение (18) в диапазоне t_i = 0–18°С.

Таблица 6

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПОПРАВКИ ДЛЯ НАХОЖДЕНИЯ ВЕЛИЧИН $pK_{1H_2S}^{t_i °C}$

Температура t_i, °С	$\Delta pK_{1H_2S}^{t_i °C}$	Температура t_i, °С	$\Delta pK_{1H_2S}^{t_i °C}$
0	0,443	6	0,340
2	0,408	8	0,306
4	0,374	I0	0,273
I2	0,240	26	-0,0I7
I4	0,208	28	-0,049
I6	0,I76	30	-0,079
I8	0,I45	32	-0,I07
I9	0,I2I	34	-0,I33
20	0,098	36	-0,I57
2I	0,076	38	-0,I80
22	0,056	40	-0,202
23	0,036	42	-0,223
24	0,0I8	44	-0,242
25	0,000	45	-0,252

ПРИЛОЖЕНИЕ 9
Справочное

ПРИМЕР ВЫЧИСЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ НЕДИССОЦИИРОВАННОГО СЕРОВОДОРОДА

I. Исходные данные

I.I. Содержание компонентов солевого состава, мг-экв/л: кальций - 45I,89; магний - 25I,04; натрий + калий - 3596,24; бикарбонат - 5,08; хлорид - 4272,60; сульфат - 2I,49.

I.2. Показатель содержания водородных ионов (величина pH по прибору) pHпр = 6,00.

I.3. Температура отобранной воды - 22°С.

I.4. Плотность пластовой воды ρ = I,I758 г/см^3.

I.5. Суммарное содержание сероводорода и его ассоциатов в анализируемой воде - I00 мг/л.

2. Порядок расчета

2.I. По формуле (9), п.8.2.2 рассчитывается общее содержание растворенных в воде солей, г/л. При этом массы ионов, соответствующих шестикомпонентному анализу, последовательно выбираются из следующего числового ряда : 40,08; 24,3I2; 23; 6I,0I7; 35,453; 96,062.

$$B = \frac{I}{I000}\left(\frac{45I,89\cdot 40,08}{2} + \frac{25I,04\cdot 24,3I2}{2} + \frac{3596,24\cdot 23}{I} + \right.$$

$$\left. + \frac{5,08\cdot 6I,0I7}{I} + \frac{42\,72,60\cdot 35,453}{I} + \frac{2I,49\cdot 96,062}{2}\right) =$$

= 247,64 г/л

2.2. Химический состав воды, выраженный в мг-экв/л, переводится в г-и/I000 г H_2O по формуле (8) п.8.2.I.

$$m_{Ca^{2+}} = \frac{45I,89}{2(I000\cdot I,I758 - 247,64)} = 0,24343;$$

аналогично $m_{Mg^{2+}} = 0,13524$; $m_{Na^{+}+K^{+}} = 3,87459$; $m_{HCO_3^-} = 0,00547$; $m_{Cl^-} = 4,60331$; $m_{SO_4^{2-}} = 0,01158$.

2.3. По формуле (10) п.8.2.3 рассчитывается ионная сила $\mu = 0,5(3,87459 + 0,00547+4,60331) + 2(0,24343+0,13524 + 0,01158) = 5,0222$

2.4. По формуле (11), п. 8.2.4, определяется истинное значение pH воды. По таблице в приложении 7 поправки к величине pHпр при ионных силах 5,0 и 5,1 равны и составляют 0,11. Тогда

$$pHи = 6,00 + 0,11 = 6.11$$

2.5. По табл. 5 в приложении 8 значение концентрационной константы первой ступени ионизации сероводородной кислоты при 25°С соответствует значение $pK_{1H_2S}^{25°C} = 6,79$.

Из табл. 6 того же приложения температурная поправка для температуры 22°С равна 0,056, а значение $pK_{1H_2S}^{25°C}$ из формулы (16) составляет $6,79 + 0,056 \approx 6,85$

Из таблицы в приложении 7 коэффициент активности ионов водорода γ_{H^+} при ионной силе $\mu = 5,0222$ находится путем линейной интерполяции значений коэффициентов γ_{H^+} при ионных силах μ, равных 5,0 и 5,1.

$$\gamma_{H^+} = 5,298 + (5,55 - 5,298) \cdot \frac{0,0222}{0,1} \approx 5,354$$

После подстановки найденных значений pHи, pK_{1H_2S} и γ_{H^+} в уравнение (12) п.8.2.5, вычисляется содержание недиссоциированного сероводорода в отобранной на анализ воде.

$$C_{H_2S} = \frac{100}{10^{6,11-6,85} \cdot 5,354 + 1} \approx 51 \text{ (мг/л)}$$

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

I. УТВЕРЖДЕН ПРИКАЗОМ Министерства нефтяной промышленности от 06.02.89 г. № I00

2. ИСПОЛНИТЕЛИ

Б.П.Усачев (рук.темы); В.И.Андреев; В.Г.Перевалов, д.т.н., профессор; В.Г.Уголев, к.т.н., с.н.с.; И.И.Малкина, к.т.н.; В.Н.Свирина

3. ЗАРЕГИСТРИРОВАН Всесоюзным информационным фондом стандартов и технических условий за № 8425412 от 30.03. I989г.

4. СВЕДЕНИЯ О СРОКАХ ПЕРИОДИЧНОСТИ ПРОВЕРКИ СТАНДАРТА

Срок первой проверки I993 г.

Периодичность проверки – 3 года

5. ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

6. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, подпункта перечисления, приложения
ГОСТ 6I-75	5
ГОСТ I770-74Е	То же
ГОСТ 3II8-77	-"-
ГОСТ 4I39-75	-"-
ГОСТ 4I46-74	-"-
ГОСТ 4I47-74	-"-
ГОСТ 4I65-78	-"-
ГОСТ 4204-77	-"-
ГОСТ 4232-74	-"-
ГОСТ 4328-77	-"-
ГОСТ 4389-72	-"-
ГОСТ 5823-78	-"-

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, подпункта, перечисления, приложения
ГОСТ 5824-79	5
ГОСТ 6552-58	То же
ГОСТ 6709-72	-"-
ГОСТ 7852-76	-"-
ГОСТ 7995-80Е	-"-
ГОСТ 9147-80Е	-"-
ГОСТ 10163-76	-"-
ГОСТ 17305-71	-"-
ГОСТ 20292-74Е	-"-
ГОСТ 20478-75	-"-
ГОСТ 25336-82Е	-"-
ГОСТ 27067-86(СТ СЭВ 222-85)	-"-
ТУ 6-09-07-543-86	-"-
ТУ 6-09-07-614-76	-"-
ТУ 6-09-07-1263-81	-"-
ТУ 6-09-07-1531-86	-"-
ТУ 6-09-07-1607-87	-"-
ТУ 6-09-995-76	-"-
ТУ 6-09-2540-87	-"-
ТУ 6-09-2546-77	-"-
ТУ 6-09-3467-79	-"-
ТУ 6-09-3809-74	-"-
ТУ 6-09-4010-75	-"-
ТУ 6-09-4112-75	-"-
ТУ 6-09-4263-76	-"-
ТУ 6-09-4525-77	-"-

СОДЕРЖАНИЕ

С.

I. Сущность методов анализа 2

2. Отбор проб 4

3. Консервация проб 6

4. Хранение и транспортирование проб 8

5. Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы 9

6. Иодиметрический метод анализа 12

7. Фотометрический метод анализа 23

8. Методика расчета содержания недиссоциированного сероводорода 30

9. Требования безопасности 33

Приложение I. Схема анализа воды при суммарном содержании сероводорода и его ассоциатов по текущим анализам более 5 мг/л 35

Приложение 2. Схема анализа воды при суммарном содержании сероводорода и его ассоциатов по текущим анализам менее 5 мг/л 36

Приложение 3. Схема анализа воды для случая, когда ориентировочное содержание сероводорода и его ассоциатов в анализируемой воде неизвестно 37

Приложение 4. Способы консервации проб перед анализом 38

Приложение 5. Форма журнальной записи 39

Приложение 6. Установка титра раствора тиосульфата натрия по бихромату калия и йоду. Установка титра раствора йода по тиосульфату натрия 40

Приложение 7. Значения поправок к величине водородного показателя (pH) и коэффициента активности ионов водорода (γ_{H^+}) 42

Приложение 8. Вычисление концентрационной константы первой ступени ионизации сероводородной кислоты (K_{1H_2S}) 46

Приложение 9. Пример вычисления содержания недиссоциированного сероводорода 49

Информационные данные 51

Ф.П.Л.-3,5 Тираж 300

Типография ХОЗУ Миннефтепрома Зак 1521

gost.e-ecolog.ru