МИНИСТЕРСТВО НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ПО КАЧЕСТВУ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПРЕСНЫХ И ПРОМЫСЛОВЫХ СТОЧНЫХ ВОД, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ ЗАКАЧКИ В ПЛАСТ НА МЕСТОРОЖДЕНИЯХ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

РД 39-1-1155-84

МОСКВА 1984

gost.e-ecolog.ru

Министерство нефтяной промышленности

УТВЕРЖДАЮ:
Первый заместитель Министра
_____ В.И.Игревский

"24" авг. 1984 г.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ПО КАЧЕСТВУ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПРЕСНЫХ И ПРОМЫСЛОВЫХ СТОЧНЫХ ВОД, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ ЗАКАЧКИ В ПЛАСТ НА МЕСТОРОЖДЕНИЯХ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

РД 39-1-1155-84

НАСТОЯЩИЙ ДОКУМЕНТ РАЗРАБОТАН:

Всесоюзным нефтегазовым научно-исследовательским институтом / ВНИИ /

Директор Г.Г.Вахитов

Начальник отдела технологии добычи нефти В.И.Гусев

Руководитель разработки В.Г.Перевалов

Исполнители: Н.Д.Ван

А.Б.Дутов

И.И.Малкина

Н.М.Мусатова

В.Г.Перевалов

Сибирским научно-исследовательским институтом

нефтяной промышленности

(СИБНИИНП)

Директор Е.П.Ефремов

Зам.директора по научной работе в области добычи нефти, первый заместитель Н.С.Маринин

Начальник отдела техники и технологии добычи нефти и газа В.А.Попов

Руководители разработки : Е.Л.Кисарев

В.П.Сонич

Ю.Н.Савватеев

Б.Б.Банзаракцаев

Исполнители : Е.Л.Кисарев

М.А.Вагнер

В.И.Шариков

В.П.Сонич

В.Н.Аристов

К.С.Юсупов

Г.Х.Гарифуллин

/В.А.Туров

Б.Б.Банзаракцаев

Е.А.Глоацкий

Л.Ю.Набатова

С.Н.Файзуллина

В.А.Салтымаков

С.В.Шапин

Государственный научно-исследовательский
и проектный институт нефтяной и газовой промышленности
им. В.И. Муравленко

(Гипротюменнефтегаз)

Директор Я.И. Каган

Зам. директора по научной работе в области проектирования Р.П. Юршенбаум

Заведующий отделом защиты от коррозии нефтепромысловых систем А.Г. Перекупка

Руководитель разработки Э.П. Мингалев

Исполнители : Э.П. Мингалев

Г.Д. Маланичев

Н.Г. Тигеева

СОГЛАСОВАНО:

Начальник Управления по развитию техники, технологии и организации добычи нефти и газа МНП — В.В.Гнатченко

Начальник Управления разработки нефтяных и газовых месторождений Минефтепрома — В.Е.Лещенко

Начальник Технического управления Минефтепрома — Ю.П.Байдиков

Главный геолог Главтюменьгеологии — А.И.Подсосов

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

Основные положения по качеству поверхностных пресных и промысловых сточных вод, применяемых для закачки в пласт на месторождениях Западной Сибири

РД 39-I-II55-84

Вводится впервые

Приказом Министерства нефтяной промышленности от
" II " сентября 1984 г.
№ 559
Срок введения установлен с I октября 1984 г.
Срок действия до " I " октября 1989 г.

I. Настоящий руководящий документ устанавливает:

показатели качества поверхностных пресных и промысловых сточных вод;

требования к показателю;

метод определения показателя;

периодичность контроля показателя;

метод подготовки воды для доведения ее качества до требований настоящего РД.

2. Настоящий РД не распространяется на случаи разработки нефтяных месторождений с применением термических методов и качество воды для приготовления различных вытесняющих растворов и композиций /растворов ПАВ, ингибиторов коррозии, бактерицидов, полимеров-загустителей и т.д./.

3. При разработке требований к показателям качества воды не рассматривались вопросы взрыво- и пожароопасности насосных станций, перекачивающих сточную воду, а также пригодности ее для тушения пожаров.

4. Руководящий документ разработан с учетом требований следующих действующих нормативных документов:

- ОСТ 39-071-78 Система показателей качества продукции. Вода для заводнения нефтяных пластов. Номенклатура показателей;

- ВНТП-3-77 Нормы технологического проектирования объектов сбора, транспорта, подготовки нефти, газа и воды нефтяных месторождений;

- РД 39-1-159-79 Унифицированные технологические схемы комплексов сбора и подготовки нефти, газа и воды нефтедобывающих районов;

- ОСТ 39-133-81 Вода для заводнения нефтяных пластов. Определение содержания нефти в промысловой сточной воде;

- РД 39-1-624-81 Отраслевая методика по разработке норм и нормативов водопотребления и водоотведения в нефтяной промышленности /бурение скважин и добыче нефти/;

- РД 39-3-831-82 Методика по разработке перспективных норм водопотребления и водоотведения в нефтяной промышленности /бурение скважин и добыче нефти/;

- СНиП II-31-74 Строительные нормы и правила. Нормы проектирования. Водоснабжение. Наружные сети и сооружения;

- Временное руководство по определению допустимых норм содержания механических примесей и нефтепродуктов в водах, используемых для поддержания пластового давления на месторождениях Западной Сибири. Тюмень, 1973;

- Обязательный комплекс промысловых гидродинамических и промыслово-геофизических исследований по контролю за разработкой нефтяных месторождений Главтюменнефтегаза, утвержденный 30.12.1981 г.;

- СТО 51.00.009-82 Алгоритмы определения подсчетных параметров продуктивных пластов нефтяных месторождений Среднего Приобья.

5. Требования к показателю, метод определения и периодичность контроля его, метод подготовки воды.

5.I. Поверхностная пресная вода.

5.I.I. Твердые взвешенные вещества /ТВР/.

5.I.I.I. Требования к показателю. Допустимое содержание твердых взвешенных веществ / $b_{ТВВ}$/ в воде, закачиваемой в нагнетательные скважины, определяется по корреляционным зависимостям:

$$b_{ТВВ} = 2{,}18\sqrt{kh}, \qquad /1/$$

$$b_{ТВВ} = 2{,}18\sqrt{78{,}56-0{,}026Q+0{,}0[illegible]178Q^2} \qquad /2/$$

для $Q \geqslant 250$ м^3/сут и при отсутствии значений kh

где Q – фактическая приемистость скважин, м^3/сут;

kh – произведение проницаемости на эффективную нефтенасыщенную мощность пласта, Д см.

Для разрабатываемых месторождений Главтюменнефтегаза и объединения "Томскнефть" допустимое содержание ТВВ приведено в приложении I.

5.I.I.2. Метод определения. Фильтрация пробы воды через беззольный бумажный фильтр с последующим высушиванием и доведением фильтра до постоянного веса /Приложение 2/.

ПРИМЕЧАНИЕ. В соответствии с принятым методом содержание трехвалентного железа в воде учитывается при определении ТВВ.

5.I.I.3. Периодичность контроля.

Периодичность отбора и анализа проб поверхностной пресной воды на содержание ТВВ:

на водозаборе – еженедельно;

ПРИМЕЧАНИЕ. При необходимости в паводковый период, период обильных дождей и для скважин с приемистостью менее 250 м^3/сут периодичность отбора и анализа проб может быть уменьшена до ежесуточной.

на кустовых насосных станциях /КНС/	– еженедельно для каждого типа вод и их смесей;

ПРИМЕЧАНИЕ. В случае необходимости /например, при увеличении содержания ТВВ на устьях нагнетательных скважин и т.п./ частота проведения анализа может быть увеличена.

на устьях нагнетательных скважин	– ежемесячно по двум контрольным скважинам для различных типов вод

ПРИМЕЧАНИЕ. В качестве контрольных используются скважины, подключенные к водоемам с наибольшей и наименьшей протяженностью. При этом в пробах воды, отобранных в один день на водозаборе, на КНС и устье скважины, один раз в месяц определяется содержание ТВВ, $Fe_{общ}$, Fe^{2+} и Fe^{3+}.

5.I.I.4. Метод подготовки. Отстаивание, фильтрация, микрофильтрация, отделение ТВВ в гидроциклонах и мультигидроциклонах, коагулированные с последующей фильтрацией.

5.I.2. Размер частиц взвешенных веществ /РТЧ/.

5.I.2.I.Требования к показателю. Для коллекторов с проницаемостью менее $I00 \cdot I0^{-I5} м^2$ /I00 мд/ средний размер каналов не превышает I0 мкм. Следовательно, размер частиц согласно работе / 5 / не должен превышать 2 мкм. Для коллекторов с проницаемостью свыше $I00 \cdot I0^{-I5} м^2$/I00 мд/ при среднем размере каналов больше I0 мкм размер частиц не должен превышать 5 мкм.

5.I.2.2. Метод определения. Измерение размера частиц под микроскопом при увеличении не менее 600-кратном и подсчет количества частиц различных размеров /Приложение 3/. Измерение размера частиц производится в ЦНИПРах НГДУ и ПНИЛах объединений.

Контрольное измерение размера частиц производить на электронном микроскопе в СибНИИНП с периодичностью одна проба в год.

5.I.2.3. Периодичность контроля за размером частиц. Контроль за размером частиц проводить один раз в квартал в межсезонный период.

5.I.2.4. Метод подготовки. Отстаивание, фильтрация, микрофильтрация, гидравлическая сортировка ТВВ в гидроциклонах и мультигидроциклонах.

5.I.3. Содержание кислорода /СК/.

5.I.3.I. Требования к показателю. Содержание растворенного кислорода в поверхностной пресной воде не более

- в связи с мероприятиями по борьбе с СВБ - I,0 мг/л
- в связи с мероприятиями по уменьшению скорости коррозии и снижения затрат на борьбу с ней - 0,5 мг/л.

ПРИМЕЧАНИЕ. Приведенные предельно допустимые концентрации /ПДК/ кислорода предназначены для разработки, проектирования и промышленного испытания технологии обескислороживания поверхностной пресной воды. Решения по разработке, проектированию, объемам и месту испытаний принимает Главтюменнефтегаз. Технология, оборудование и проекты обустройства будут разрабатываться в соответствии с заданиями производственных объединений и Главтюменнефтегаза.

5.I.3.2. Метод определения. Взаимодействие растворенного в воде кислорода с гидроокисью марганца и иодометрическое определение образовавшихся высших по степени окисления соединений марганца /иодометрическое определение по Винклеру/ с учетом мешающих факторов /Приложение 4/.

5.I.3.3. Периодичность контроля. Один раз в месяц и два раза в месяц в апреле-мае, августе-октябре.

5.I.3.4. Метод подготовки. Десорбция растворенного кислорода газом, не содержащим кислород, двуокись углерода и сероводород.

/Каталог. Оборудование для промысловой подготовки нефти, газа и воды. ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ, 1979/.

Разбрызгивание воды в вакууме, соответствующем точке кипения воды при данной температуре /СНИП II-31-74. Строительные нормы и правила. Нормы проектирования. Водоснабжение. Наружные сети и сооружения. Стройиздат. М. 1975./. Установка по этому принципу подготовлена к серийному производству Салаватским машиностроительным заводом Минхиммаша. Связывание растворенного в воде кислорода восстановителями /сульфитом натрия, тиосульфатом натрия, сернистым газом и т.п./ /СНИП II-31-74. Строительные нормы и правила. Нормы проектирования. Водоснабжение. Наружные сети и сооружения. Стройиздат. М. 1975/.

ПРИМЕЧАНИЕ. В развитие данного РД необходима разработка самостоятельных РД по каждому указанному в п.п.5.I.I.4, 5.I.2.4, 3.I.3.4. методу подготовки поверхностной пресной воды в соответствии с комплексной программой по проблеме подготовки воды для заводнения, утвержденной МНП в 1981 г. Дополнительно см. примечание к п.5.I.3.I.

5.2. Сточная промысловая вода.

5.2.I. Твердые взвешенные вещества /ТВВ/.

5.2.I.I. Требования к показателю.

Допустимое содержание ТВВ /$б_{т.в.в.}$/ в сточной промысловой воде, закачиваемой в нагнетательные скважины, определяется по корреляционной зависимости /I/. см. п.5.I.I.I.

5.2.I.2. Метод определения. Фильтрация воды, обработанной растворителем, через беззольный бумажный фильтр с промывкой растворителем, высушиванием его до постоянного веса /Приложение 5/.

5.2.I.3. Периодичность контроля. Контроль за содержанием ТВВ в воде после очистных сооружений объектов подготовки нефти осуществляется не реже, чем три раза в месяц. В случае необходимости /например, при увеличении содержания ТВВ на устьях нагнетательных сква-

жин и т.п./ частота проведения анализа может быть увеличена.

5.2.I.4. Метод подготовки. Отстаивание, фильтрация, отделение ТВВ в гидроциклонах и мультигидроциклонах.

5.2.2. Размер частиц механических примесей.

5.2.2.I. Требования к показателю установлены в п.5.I.2.I.

5.2.2.2. Метод определения. Аналогичен измерению ТВВ в поверхностной пресной воде /см. п.5.I.2.2./.

5.2.2.3. Периодичность контроля установлена в п.5.I.2.3.

5.2.2.4. Метод подготовки. Отстаивание, фильтрация, гидравлическая сортировка ТВВ в гидроциклонах и мультигидроциклонах.

5.2.3. Содержание кислорода /СК/.

5.2.3.I. Требования к показателю. Содержание кислорода в промысловой сточной воде не более

- в связи с мероприятиями по борьбе с СВБ – 0,5 мг/л.
- в связи с мероприятиями по уменьшению скорости коррозии и снижения затрат на борьбу с ней – 0,I мг/л.

ПРИМЕЧАНИЕ. Приведенные предельно допустимые концентрации /ПДК/ кислорода предназначены для разработки, проектирования и промышленного испытания технологии обескислороживания промысловой сточной воды. Решения по разработке, проектированию, объемам и месту испытаний принимает технический совет Главтюменнефтегаза. Технология, оборудование и проекты обустройства будут разрабатываться в соответствии с заданиями производственных объединений и Главтюменнефтегаза.

5.2.3.2. Метод определения. При наличии в промысловой сточной воде более 20 мг/л естественного или искусственно введенного двухвалентного железа, окислением его растворенным кислородом в щелочной среде с последующим определением трехвалентного железа, концентрация которого пропорциональна содержанию растворенного кислорода. При на-

личии сернистых соединений по модифицированному методу Винклера с предварительным устранением влияния мешающих веществ. /Приложение 6/.

5.2.3.3. Периодичность контроля. Один раз в месяц.

5.2.3.4. Метод подготовки. Методы удаления растворенного кислорода из промысловой сточной воды аналогичны методам, применяемым для его удаления из поверхностной пресной воды и приведены в п.5.I.3.4.

5.2.4. Содержание нефти /НП/.

5.2.4.I. Требования к показателю. Содержание нефти в воде /$в_н$/ может в I,5 раза превышать содержание твердых взвешенных веществ. /$в_{твв}$/:

$$в_н = I,5 в_{твв} \qquad /3/$$

5.2.4.2. Метод определения. На объектах подготовки нефти /после очистных сооружений/ с целью контроля за технологическим процессом содержание нефти определять по ОСТ 39-I33-8I "Вода для заводнения нефтяных пластов. Определение содержания нефти в промысловой сточной воде".

ПРИМЕЧАНИЕ. При контроле работы установки подготовки нефти допускается наряду с хлороформом применение других растворителей /ароматических углеводородов, прямогонного бензина и т.д./. Выполнение всех других анализов производить в соответствии с ОСТ 39-I33-8I.

5.2.4.3. Периодичность контроля. На объектах подготовки нефти после очистных сооружений определение показателя - 2 раза в смену и после каждого изменения режима работы установки подготовки нефти и воды. На КНС - ежесуточно; на устье скважин - с периодичностью, указанной в п.5.I.I.3.

5.2.4.4. Метод подготовки. Отстаивание, флотация, фильтрация через различные твердые и жидкие среды, отделение нефти в гидроциклонах и мультигидроциклонах, коагулирование с последующей фильтрацией.

ПРИМЕЧАНИЕ. Выбор метода подготовки воды, указанного в п.п.5.I.I.4., 5.2.I.4. и 5.2.4.4. и типоразмера оборудования производится в проектах обустройства конкретных месторождений согласно ВНТП 3-77 и РД 39-I-I59-79. Техническая характеристика и заводы-изготовители оборудования приводятся в специальных справочниках, каталогах и справочных РД.

5.2.5. Размер частиц нефти /РЧН/.

5.2.5.I. Требования к показателю. Размер частиц нефти в пробах воды, отобранных на устье нагнетательных скважин, должен быть равен размеру частиц твердых взвешенных веществ /см. п. 5.I.2.I./.

5.2.5.2. Метод определения. Аналогичен измерению ТВВ в поверхностной пресной воде /см. п. 5.I.I.2./.

5.2.5.3. Периодичность контроля. Устанавливается в зависимости от загрязнения нефтью фильтра нагнетательных скважин, но не менее периодичности, указанной в п. 5.I.2.3.

5.2.5.4. Метод подготовки. Отстаивание, фильтрация через различные твердые и жидкие среды, гидравлическая сортировка в гидроциклонах и мультигидроциклонах, обработка в гидродинамических диспергаторах, коагулирование с последующей фильтрацией.

ПРИМЕЧАНИЕ. В развитие данного РД необходима разработка самостоятельных РД по каждому указанному в п.п. 5.I.2.4.,5.2.2.4.,5.2.3.4., 5.2.4.4.,5.2.5.4. методу подготовки промысловой сточной воды в соответствии с комплексной программой по проблеме подготовки воды для заводнения, утвержденной МНП в 1981 г. Дополнительно см. прим. к п.5.2.3.I.

5.3. Экономический эффект от внедрения данного РД подсчитывается за календарный год совместно с экономистами и специалистами службы поддержания пластового давления предприятий Главтюменнефтегаза и объединения "Томскнефть" и представляется по подчиненности по форме статистической отчетности 2 НТ.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Муравьев И.М., Байков У.М. Определение допустимых норм содержания механических примесей в закачиваемой воде. Нефтяное хозяйство, 1967, № 3.

2. Методика по разработке перспективных норм водопотребления и водоотведения в нефтяной промышленности /бурение скважин и добыча нефти/. РД 39-3-831-82. БашНИПИнефть, Уфа, 1983, 61 с.

3. Вода для заводнения нефтяных пластов. Требования к качеству воды. Проект РД. ВНИИ, Москва, 1984, 13 с.

4. Временное руководство по определению допустимых норм содержания механических примесей и нефтепродуктов в водах, используемых для поддержания пластового давления на месторождениях Западной Сибири. Гипротюменнефтегаз. Тюмень, 1973, 21 с.

5. Перевалов В.Г., Алексеева В.А. Очистка сточных вод нефтепромыслов. Недра, 1969, 224 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ I
Справочное

Допустимое содержание твердых взвешенных веществ /ТВВ/ и нефти в воде, закачиваемой в нефтяной пласт с целью поддержания пластового давления

Месторождение	Объект разработки	Проницаемость объекта разработки, мкм^2	Содержание твердых взвешенных частиц и нефти в воде, мг/л.	
			ТВВ	нефти
ПО Красноленинскнефтегаз				
Толумское	П	0,240	30	40-45
Убинское	Т	0,050	15	20-25
Даниловское	П	0,085	15	20-25
Мульмьинское	П	0,050	10	15
Трехозерное	П	0,129	20	30-35
Мортымья-Тетеревское	П	0,220	30	40-45
Талинское	Т	0,058	20	30-35
Ем-Еговское+ Пальяновское	Т	0,005	5	5-10
ПО Ноябрьскнефтегаз				
Холмогорское	$БС_{10}$	0,083	15	20-25
	$БС_{11}$	0,065	15	20-25
Карамовское	$БС_{8}$	0,048	10	15
	$БС_{10}$	0,018	5	5-10

Продолжение прил.I.

Допустимое содержание твердых взвешенных веществ /ТВВ/ и нефти в воде, закачиваемой в нефтяной пласт с целью поддержания пластового давления

Месторождение	Объект разработки	Проницаемость объекта разработки, мкм^2	Содержание твердых взвешенных частиц и нефти в воде, мг/л.	
			ТВВ	нефти
Суторминское	$БС_{II}$	0,02I	I0	I5
	$БС_7$	0,I05	20	30-35
	$БС^0_8$	0,034	I0	I5
	$БО^2$	0,II8	I5	20-25
	$БС^{Ю}_{II}$	0,030	5	5-I0
	$БО_0$	0.079	I5	20-25
	$БС_{8_1}$	0.034	I0	I5
	$БС_9$	0,044	5	5-I0
	$БС^2_{9_1}$	0,0I8	5	5-I0
	БС10	0,082	5	5-I0
	По Сургутнефтегаз			
Западно-Сургутское	БСI	0,708	40	55-60
	$БС_{2+3}$	0,360	40	55-60
	$БС_{I0-II}$	0,094	20	30-35
	$АС_9$	0,097	I5	20-25
	$АС_{I0}$	0,I00	I5	20-25
	$АС_{7-8}$	0,054	I5	20-25

Продолжение прил. I

Допустимое содержание твердых взвешенных веществ /ТВВ/ и нефти в воде, закачиваемой в нефтяной пласт с целью поддержания пластового давления

Месторождение	Объект разработки	Проницаемость объекта разработки, мкм²	Содержание твердых взвешенных частиц и нефти в воде, мг/л.	
			ТВВ	нефти
Яунлорское	$БС_{IO}$	0,I52	I5	20–25
Федоровское	$БС_{I}$	0,I78	I5	20–25
	$БС_{IO}$	0,200	30	40–45
	$АС_{4-8}$	0,335	30	40–45
	$АС_{9}$	0,I64	30	30–35
	$Б_{IO}$	0, I00	I5	20–25
Савуйское–				
Быстринское	$БС_{IO}$	0,I35	25	35–40
	$АС_{8}$	0,I50	I5	20–25
	$АС_{9}$	0,070	I5	20–25
	$БС_{I}$	0,500	35	50–55
	$БС_{2}$	0,350	30	40–45
	$БС_{I8}$	0,030	I0	I5
Лянторское	$АС_{9}$	0,280	25	35–40
	$АС_{IO}$	0,400	30	40–45
	$АС_{II}$	0,260	20	30–35

Продолжение прил. I

Допустимое содержание твердых взвешенных веществ /ТВВ/ и нефти в воде, закачиваемой в нефтяной пласт с целью поддержания пластового давления

Месторождение	Объект разработки	Проницаемость объекта разработки, мкм^2	Содержание твердых взвешенных частиц и нефти в воде, мг/л	
			ТВВ	нефти
Повховское	$Б_8^I$	0,020	5	5-I0
	$Б_8^2$	0,020	5	5-I0
Южно-Ягунское	$БС_{I0}$	0,I00	I5	20-25
	$БС_{II}$	0,I00	I5	20-25
	По Юганскнефтегаз			
Усть-Балыкское	$БС_I$	0,580	45	65-70
	$БС_{2+3}$	0,550	50	70-75
	$БС_4$	0,740	35	50-55
	$БС_5$	0,380	30	40-45
	$БС_{I0}$	0,075	20	30-35
Солкинская площадь	$АС_7$	0,238	25	35-40
	$БС_{I_4}$	0,550	40	55-60
Южно-Сургутское	$БС_{I0}$	0,200	25	35-40
	$БС_{I0}^2$	0,I29	25	35-40
Мамонтовское	$АС_4$	0,090	I5	20-25
	$АС_{5+6}$	0,I20	20	30-35

Продолжение прил.I

Допустимое содержание твердых взвешенных веществ /ТВВ/ и нефти в воде, закачиваемой в нефтяной пласт с целью поддержания пластового давления

Месторождение	Объект разработки	Проницаемость объекта разработки, мкм^2	Содержание твердых взвешенных частиц и нефти в воде, мг/л	
			ТВВ	нефти
Мамонтовское	$БС_{I0}$	0,I40	25	35-40
	$БС_{II}$	0,I40	20	30-35
Южно-Балыкское	$АС_4$	0,060	I0	I5
	$АС_{5+6}$	0,II5	20	30-35
	$БС_{I0}$	0,230	20	30-35
	$БС_8$	0,200	30	40-45
Средне-Балыкское	$БС_{I0}$	0,085	20	30-35
	$БС_{I8}$	0,002	5	5-I0
Майское	$БС_{II}$	0,I60	25	35-40
Правдинское	$БС_5$	0,II4	I5	20-25
	$БС_6$	0,II6	20	30-35
	$БС_8$	0,0I7	5	5-I0
	$БС_9$	0,025	5	5-I0
Тепловское	$БС_6$	0,200	25	35-40
	$БС_8$	0,090	20	30-35
	$БС_{I0}$	0,I40	20	30-35

Продолжение прил. I

Допустимое содержание твердых взвешенных веществ /ТВВ/ и нефти в воде, закачиваемой в нефтяной пласт с целью поддержания пластового давления

Месторождение	Объект разработки	Проницаемость объекта разработки, мкм^2	Содержание твердых взвешенных частиц и нефти в воде, мг/л.	
			ТВВ	нефти
Северо-Салымское	$АС_{II}$	0,090	20	30-35
	$БС_6$	0,200	20	30-35
	$БС_8$	0,I40	20	30-35
	ПО Нижневартсвскнефтегаз			
Северо-Варьеганское	$БВ_8$	0,I65	25	35-40
	$ЮВ_I$	0,026	I0	I5
Тагринское	$БВ_6$	0,I50	20	30-35
	$БВ_8$	0,200	25	35-40
	$БВ_7$	0,I50	20	30-35
	$БВ_9$	0,030	I0	I5
	$Ю_I$	0,0I5	5	5-I0
Мегионское	$БВ_8$	0,290	35	50-55
Ватинское	$АВ_I$	0,076	I0	I5
	$АВ_2$	0,078	I0	I5
	$БВ_6$	0,234	25	35-40
	$БВ_6$	0,222	30	40-45
	$БВ_I$	0,0I2	5	5-I0
	$БВ_I$	0,368	25	35-40

Продолжение прил.I

Допустимое содержание твердых взвешенных веществ /ТВВ/ и нефти в воде, закачиваемой в нефтяной пласт с целью поддержания пластового давления

Месторождение	Объект разработки	Проницаемость объекта разработки, мкм^2	Содержание твердых взвешенных частиц и нефти в воде, мг/л	
			ТВВ	нефти
Покачевское	$БВ_6$	0,I70	20	30-35
	$БВ_8$	0,I30	20	30-35
	$АВ_3$	0,I55	20	30-35
	$АВ_5$	0,I42	20	30-35
	$АВ_I+АВ_2$	0,I08	20	30-35
	$ЮВ_I$	0,008	5	5-I0
Нонг-Еганское	$БВ_2$	0,I49	20	30-35
	$БВ_3$	0,200	25	35-40
Варьеганское	$БВ_{4-5}$	0,860-0,338	50-40	75-60
	$БВ_6$	0,227	35	50-55
	$БВ_8$	0,I02	35	50-55
	$БВ_9$	0,I95	35	50-55
	$БВ_7$	0,I87	30	40-45
	$ЮВ_I$	0,050	20	30-35
	$ЮВ_2$	0,0I2	5	5-I0
Аганское	$БВ_8$	0,327	40	55-60
	$БВ_9$	0,083	I5	20-25
	$ЮВ_2$	0,06I	I0	I5
	$БВ_{I8-22}$	0,008	5	5-I0

Продолжение прил.I

Допустимое содержание твердых взвешенных веществ /ТВЗ/ и нефти в воде, закачиваемой в нефтяной пласт с целью поддержания пластового давления

Месторождение	Объект разработки	Проницаемость объекта разработки, мкм²	Содержание твердых взвешенных частиц и нефти в воде, мг/л.	
			ТВВ	нефти
Северо-Покурское	$АВ_{I}$	0,0I0-0,050	5-I0	5-I5
	$БВ_{6}$	0,I60-0,240	20-25	30-40
	$БВ_{8}$	0,050-0,I00	I0-20	I5-35
Мыхпайское	$БВ_{8}$	0,250	20-40	30-60
	$БВ_{I0}$	0,020	5	5-I0
	$ЮВ_{I}$	0,0I5	5	5-I0
	$АВ_{I+2}$	0,II4-0,200	25-30	35-45
Поточное	$АВ_{I+2}$	0,II5	I5	20-25
	$БВ_{6}$	0,277	30	40-45
	$БВ_{8}$	0,257	25	35-40
	$БВ_{I0}$	0,005-0,0I5	5	5-I0
	$БВ_{I8-22}$	0,0I0	5	5-I0
Урьевское	$БВ_{6}$	0,277	30	0-45
	$БВ_{8}$	0.257	20	30-35
	$АВ_{I-2}$	0,II5	I5	20-25
	$ЮВ_{I}$	0,005-0,0I0	5	5-I0
Локосовское	$АВ_{2}$	0,250	25	35-40
	$БВ_{8}$	0,I30	20	30-35
	$БВ_{6}$	0,II0	I5	20-25

Продолжение прил.I

Допустимое содержание твердых взвешенных веществ /ТВВ/ и нефти в воде, закачиваемой в нефтяной пласт с целью поддержания пластового давления

Месторождение	Объект разработки	Проницаемость объекта разработки, мкм^2	Содержание твердых взвешенных частиц и нефти в воде, мг/л	
			ТВВ	нефти
Самотлорское	$АВ_I$	0,I96	25	35–40
	$АВ_{2-3}$	0,I5I–0,67I	25–50	35–75
	$АВ_{4-5}$	0,863	90	I30–I35
	$БВ_8^0$	0,072–0,277	I0–20	I5–35
	$БВ_8^{I-2}$	0,476–0,836	60–80	90–I20
	$БВ_8^3$	0,074–0,397	I5–35	20–55
	$БВ_{I0}$	0,098	I5	20–55
	$АВ_{6-7}$	0,I00	I5	20–55
	$БВ_{I9}$	0,I00	20	30–35
	ЮВ	0,022	I0	I5
	ПО Томскнефть			
Советское	$АВ_I$	0,070	I0	I5
	$БВ_8$	0,520	40	55-60
Западно-Катыльгинское	$Ю_I$	0,0I3–0,023	I0	I5
Верх-Тарское	$Ю_I$	0,0I8–0,060	I0–I5	I5–25
Катыльгинское	$Ю_I$	0,007	5	5–I0
	$Ю_I$	0,0I3	5	5–I0

Продолжение прил.I

Допустимое содержание твердых взвешенных веществ /ТВВ/ и нефти в воде, закачиваемой в нефтяной пласт с целью поддержания пластового давления

Месторождение	Объект разработки	Проницаемость объекта разработки, мкм^2	Содержание твердых взвешенных частиц и нефти в воде, мг/л	
			ТВВ	нефти
Северное	$А_{I_0}$	0,035	20	30-35
Нижневартовское	$Б_{8_1}$	0,550	45	65-70
	$Б_{I0}$	0,400	30	40-45
	$Ю_I$	0,050	I5	20-25
	$А_I$	0,020	I0	I5

Приложение 2

Вода для заводнения нефтяных пластов. Определение содержания твердых взвешенных веществ в поверхностной пресной воде.

Метод устанавливает определение содержания твердых взвешенных веществ в поверхностной пресной и подземной водах и основан на фильтрации пробы воды через бумажный фильтр.

I. Отбор пробы

I.I. Объем пробы воды не должен быть менее 500 мл.

I.2. При содержании твердых взвешенных веществ в воде меньше I0 мг/л, объем пробы воды не должен быть менее I000 мл.

I.3. Пробы воды отбирают в стеклянные или полиэтиленовые емкости соответствующей вместимости, хорошо вымытые и ополоснутые порцией отбираемой на анализ воды.

I.4. Пробу подземной воды отбирают без доступа воздуха при помощи резиновой трубки, опущенной до дна емкости.

I.5. Емкости при отборе проб воды заполняют под пробку.

I,6. Пробы воды, предназначенные для определения содержания твердых взвешенных веществ, не консервируют. Анализу подвергают весь объем пробы. Определение производят не позднее 3-5 часов после отбора пробы.

2. Аппаратура, материалы, реактивы.

Стеклянные или полиэтиленовые емкости вместимостью 500 и I000 мл.
Боксы.
Колба мерная вместимостью I00 мл.
Пинцет.
Тигли фарфоровые или платиновые.
Щипцы тигельные.
Эксикатор.
Воронки химические.
Промывалка вместимостью 500 мл.
Плитка электрическая закрытая.
Печь муфельная с терморегулятором до 900°С.
Шкаф сушильный с регулятором температуры.
Трубка резиновая диаметром 8 мм.

Весы аналитические.
Фильтры бумажные "белая лента".
Серебро азотнокислое /квалификация ч.д.а./.
Вода дистиллированная.

3. Подготовка к анализу

3.I. Фильтр бумажный "белая лента" помещают в бюкс и сушат в течение около I часа в сушильном шкафу при температуре I05°С до постоянной массы, взвешивают на аналитических весах с точностью до I мг и сохранают в эксикаторе.

3.2. Тигли прокаливают при температуре 600°С в муфельной печи, доводят до постоянной массы и сохраняют в эксикаторе.

3.3. Приготовление раствора азотнокислого серебра: I,7 г азотнокислого серебра растворяют в I00 мл дистиллированной воды.

4. Проведение анализа

4.I. Пробу воды энергично несколько раз встряхивают и фильтруют через бумажный фильтр, подготовленный в соответствии с п.3.I.

4.2. После окончания фильтрования емкость, в которой была проба воды, и пробку ополаскивают несколькими порциями дистиллированной воды и фильтруют через тот же бумажный фильтр.

4.3. При анализе подземных вод осадок на фильтре промывают дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлор-ион /реакция с азотнокислым серебром/.

4.4. После завершения фильтрации, фильтр с осадком сушат на воздухе до воздушно-сухого состояния и переносят в бюкс, в котором производилось взвешивание этого бумажного фильтра.

4.5. Фильтр с осадком в бюксе сушат в сушильном шкафу при температуре I05-II0°С до постоянной массы и взвешивают.

4.6. После взвешивания бумажный фильтр с осадком при помощи пинцета осторожно переносят в тигель, ставят на нагретую электрическую плитку и осторожно обугливают фильтр.

4.7.Тигель с обугленным фильтром помещают в муфельную печь, разогретую до 600°С, для прокаливания обугленного фильтра.

4.8. Тигель с прокаленным остатком доводят до постоянной массы и взвешивают.

5. Обработка результатов

5.I. Общее содержание твердых взвешенных веществ в воде /X/, мг/л вычисляют по формуле

$$X = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 1000}{V}$$

где m_1 – масса бюкса с фильтром и осадком, мг;

m_2 – масса бюкса с фильтром без осадка, мг;

V – объем пробы, мл.

5.2. Содержание минеральных твердых взвешенных веществ /остаток после прокаливания /Y/, вычисляют по формуле

$$Y = \frac{(m_3 - m_4) \cdot 1000}{V}$$

где m_3 – масса тигля с прокаленным остатком, мг;

m_4 – масса тигля, мг;

V – объем пробы воды, мл.

5.3. Содержание органических примесей /потери при прокаливании /Z/ , мг/л, вычисляют по разности

$$Z = X - Y$$

где X и Y – по предыдущему

Приложение 3

Вода для заводнения нефтяных пластов.
Определение размера частиц твердых
взвешенных веществ и нефти в воде.

Метод устанавливает определение размера частиц твердых взвешенных веществ и нефти в воде, применяемой для заводнения нефтяных пластов при использовании микроскопа.

I. Отбор проб.

I.I. Пробы воды на анализ отбирают через пробоотборный кран из трубопровода, по которому вода, подготовленная для заводнения, подается на водораспределительный узел. Пробы отбирать после свободного спуска воды из крана в течение 2-3 мин.

I.2. Отбор проб производить один раз в десять дней нормальной работы системы подготовки воды. В случае нарушения или изменения технологического режима работы системы подготовки воды отбирают дополнительные пробы воды на анализ в течение всего периода до восстановления нормального режима работы системы.

I.3. Показателем необходимости дополнительного отбора проб на определение размера частиц служит увеличение в воде, подготовленной для заводнения, концентрации твердых взвешенных веществ и нефти.

I.4. Пробу отбирают в чистую сухую склянку емкостью I л. Заполнение склянки производят под пробку без пузырьков воздуха.

I.5. Измерение размера частиц производить немедленно после отбора пробы.

Аппаратура, материалы:

Микроскоп любой марки /увеличение не менее 600-кратное/.

Препаратоводитель.

Осветитель.

Сетчатый окулярмикрометр.

Объектмикрометр.

Дискретное счетное устройство к микроскопу.

Предметные стекла.

Покровные стекла

Пипетки I, 2, 5 мл.

3. Подготовка к анализу.

3.I. Установить цену деления сетчатого окулярмикрометра по объектмикрометру, на котором нанесено I00 делений через каждые I0 мкм.

Объектмикрометр поместить на предметном столике микроскопа, в тубус микроскопа вставить сетчатый окулярмикрометр . Сфокусировать микроскоп на шкалу объектмикрометра и совместить какое-либо расстояние между штрихами обеих шкал, укладывающихся на этом расстоянии. Расчет цены деления сетчатого окулярмикрометра:

$$\text{Цена I деления} = \frac{\text{Число делений объектмикрометра}}{\text{Число делений окулярмикрометра}} \cdot I0$$

3.2. Цену деления сетчатого объектмикрометра установить независимо от паспортных данных микроскопа или сетчатого объектмикрометра.

3.3. После установления цены деления объектмикрометр убирают с предметного столика микроскопа.

3.4. Предметные и покровные стекла тщательно вымыть и высушить.

4. Проведение анализа.

4.I. Чистой сухой пипеткой из середины склянки набирают несколько миллилитров исследуемой воды. Пипетку вынимают, и ее внешнюю сторону тщательно вытирают фильтровальной бумагой. За-

тем некоторое количество воды из пипетки спускают.

4.2. На предметное стекло нанести каплю исследуемой воды из пипетки. Каплю осторожно накрывают покровным стеклом.

4.3. Предметное стекло с каплей воды помещают на предметный столик микроскопа.

4.4. Определение размеров отдельных частиц производят в интервалах /см. табл./[1] путем отсчета числа делений сетчатого окулярмикрометра, в которые укладывается частица твердых взвешенных веществ и нефти. Затем число делений умножается на цену деления шкалы при данном увеличении.

4.5. Одновременно производят подсчет числа частиц различных размеров в указанных интервалах в поле зрения микроскопа.

4.6. Для облегчения подсчета числа частиц различных размеров следует применять дискретные устройства, например, типа "Элтинор" /производство ГДР/, так как они позволяют исследовать весь объем капли. В случае применения дискретного устройства следует руководствоваться заводской инструкцией по его эксплуатации.

4.7. Определение размера частиц производить в 5-10 каплях.

5. Обработка результатов.

Результат подсчета частиц под микроскопом представляют в виде таблицы, содержащей относительное число частиц различных размеров в процентах /n/ к общему числу частиц /N_0/.

$$n = \frac{\Delta N}{N_0} \cdot 100\ \%,$$

где ΔN – число частиц одного размера или принятого интервала размера, шт.

---

[1] Интервал измеряемых частиц механических примесей и нефти может быть принят иным в зависимости от размеров поровых каналов конкретного нефтяного коллектора.

Интервал размеров измеряемых частиц, мкм	Количество частиц в измеряемом интервале ΔN, шт.	Относительное число частиц различных размеров, $n\%$
до I		
I - 5		
5 - I0		
свыше I0		
Всего	$N_0 =$	

6. Пример обработки результатов измерений.

Интервал размеров измеряемых частиц, мкм	Количество частиц в измеряемом интервале, шт. ΔN	Относительное число частиц различных размеров, $n\%$
	Твердые взвешенные вещества	
до I	I25	40,3
I - 5	I00	32,3
5 - I0	70	22,6
свыше I0	I5	4,8
Всего	$N_0 =$ 3I0	
	Нефть	
до I	I30	49,I
I - 5	75	28,3
5 - I0	20	7,5
свыше I0	40	I5,I
Всего	$N_0 =$ 265	

ПРИМЕЧАНИЕ. С целью получения наиболее достоверных результатов измерений размеров частиц ТВВ один раз в год проводить параллельно измерение их на электронном микроскопе.

Приложение 4

Вода для заводнения нефтяных пластов Определение содержания растворенного кислорода в поверхностной пресной воде

Метод устанавливает определение содержания растворенного кислорода в поверхностной пресной и подземной солоноватой (солей до 10000 мг/л) водах по Винклеру. Метод основан на окислении гидрата закиси марганца в щелочной среде в соединения высшей валентности, количественно связывающем растворенный в воде кислород. При подкислении в присутствии иодида образующиеся двухвалентные соединения марганца окисляют эквивалентное (связанному кислороду) количество йода. Выделившийся йод определяют титрованием тиосульфатом.

При тщательной работе ошибка не превышает 0,3%. Чувствительность метода - 0,05 мг/л.

I. Отбор пробы

I.I. Объем пробы воды не должен быть менее 250 мл.

I.2. Пробы воды отбирают в склянки с притертой пробкой вместимостью 250 мл. Торцевую часть пробки, входящую внутрь склянки, срезают под углом 30-45°. Такие склянки называют "кислородные склянки".

I.3. Склянки калибруют путем взвешивания при 20° С чистой пустой склянки с пробкой и той же склянки, заполненной дистиллированной водой без пузырьков воздуха. Объем склянки вычисляют с точностью до 0,I мл.

I.4. Перед отбором проб склянки ополаскивают 3 раза водой, отбираемой на анализ, измеряют и записывают температуру воды. Пробы отбирают без доступа воздуха при помощи резиновой трубки, опущенной до дна так, чтобы через край перелилось 2-3 объема. При переливе воды через край резиновую трубку медленно вынимают из склянки.

I.5. При содержании в воде механических примесей более 10 мг/л пробы отбирают в стеклянную или полиэтиленовую емкость вместимостью 1000 мл.

I.5.1. Емкость ополаскивают 3 раза водой, отбираемой на анализ, измеряют и записывают температуру. Пробы отбирают без доступа воздуха при помощи резиновой трубки, опущенной до дна, так, чтобы через край перелилось 2-3 объема. При переливе воды резиновую трубку медленно вынимают из емкости.

I.5.2. Производят осаждение механических примесей добавлением 10 мл 10% раствора алюмокалиевых квасцов и 2 мл концентрированного раствора аммиака.

I.5.3. Если механические примеси способствуют развитию микроорганизмов, сразу после отбора пробы добавляют 10 мл раствора сульфаминовой кислоты и хлорида ртути, и после этого проводят их осаждение.

I.5.4. После отстаивания осадка пробу переводят в кислородную склянку в соответствии с п. I.4.

I.6. После отбора пробы (не закрывая склянку пробкой) осторожно вводят в нее пипеткой I мл раствора хлористого марганца и I мл щелочного раствора иодистого калия. Пипетку каждый раз погружают до половины склянки и выливания раствора поднимают её вверх.

Примечание. При общей жесткости анализируемой воды более 7 мг-экв/л к пробе воды добавляют 3 мл раствора хлористого марганца и 3 мл щелочного раствора иодистого калия.

I.7. После введения реактивов закрывают склянку пробкой, следя за тем, чтобы в склянке не осталось пузырька воздуха. Содержимое склянки тщательно перемешивают многократным резким переворачиванием.

I.8. Пробу воды с проведенным фиксированием растворенного кислорода переводят в лабораторию для титрования. Время между фиксированием пробы и её титрованием не должно быть больше I суток.

2. Аппаратура, материалы, реактивы

Стеклянные или полиэтиленовые емкости вместимостью I000 мл
Кислородные скляпки вместимостью 250 мл
Бюкс
Эксикатор
Шкаф сушильный
Посуда мерная лабораторная, стеклянная вместимостью:
пипетки I,I,5 и I0 мл с делениями 0,I-0,0I мл;
пипетки с оттянутым носиком 5 мл с делениями 0,0I мл;
бюретки I5 и 25 мл с делениями 0,0I мл;
мерные колбы 250,500 и I000 мл;
цилиндры 50 мл.
Колбы конические вместимостью I50,250,300 и 500 мл
Трубка резиновая диаметром 5 и I0 мм
Аммиак
Азид натрия
Амиловый спирт (или ксилол или хлороформ)
Квасцы алюмокалиевые
Калий иодистый (или натрий иодистый)
Калий роданистый
Калий двухромовокислый
Крахмал рисовый (или пшеничный)
Калия фторид
Марганец хлористый (или марганец сернокислый)
Мочевина
Натр едкий
Натрий углекислый
Натрий хлорноватистокислый
Натрий сернокислый
Ртути хлорид
Ртути иодид
Гипохлорит натрия
Сульфаминовая кислота
Серная кислота
Соляная кислота
Тиосульфат (натрий сернова тистокислый)
Дистиллированная вода
Бидистиллированная вода

Все реактивы, используемые в анализе, должны быть квалификации чистые для анализа (ч.д.а.).

3. Подготовка к анализу

3.1. Приготовление 10% раствора алюмокалиевых квасцов ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$). 25 г алюмокалиевых квасцов растворить в 250 мл дистиллированной воды.

3.2. Приготовление смешанного раствора сульфаминовой кислоты (NH_2SO_3H) и хлорида ртути ($HgCl_2$). 32 г сульфаминовой кислоты растворить в 450 мл бидистиллированной воды; 54 г хлорида ртути растворить при нагревании в 450 мл бидистиллированной воды; оба раствора смешивают, и общий объем доводят бидистиллированной водой до 1000 мл.

3.3. Приготовление раствора хлористого марганца ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$) 210 г хлористого марганца растворяют в дистиллированной воде и доводят до 500 мл. Если раствор мутный, фильтруют. Можно применять сернокислый марганец ($MnSO_4 \cdot 4H_2O$) в количестве 240 г или $MnSO_4 \cdot 2H_2O$ в количестве 200 г.

3.3.1. Проверка на чистоту (на содержание в нем трехвалентного железа) хлористого марганца. К 100 мл дистиллированной воды добавить 1 мл приготовленного раствора хлористого марганца, 0,2 г сухого иодистого калия, 5 мл раствора соляной кислоты (2:1) и 1 мл раствора крахмала, перемешать и оставить в покое на 10 мин. Отсутствие синей окраски указывает на чистоту приготовленного раствора.

В случае появления синей окраски на каждые 100 мл приготовленного раствора хлористого марганца добавить 0,5–1 г сухого углекислого натрия (Na_2CO_3), перемешать и оставить в покое на 24 часа. Выпавший осадок отфильтровать.

3.4. Приготовление щелочного раствора иодистого калия ($KJ + NaOH$). 75 г иодистого калия (KJ) растворяют в 50 мл дистиллированной воды; 250 г едкого натра ($NaOH$) растворяют в 150–200 мл дистиллированной воды, оба раствора смешивают и общий объем доводят дистиллированной водой до 500 мл. Можно применять едкое кали (KOH) в количестве 350 г и иодистый натрий ($NaJ \cdot 2H_2O$) в количество 58 г.

Приготовленный щелочной раствор иодистого калия проверить на чистоту. К 100 мл дистиллированной воды добавить 10 мл раствора (1:4) серной кислоты, 2 мл приготовленного щелочного раствора калия иодистого, перемешать и добавить 5 мл раствора крахмала. Отсутствие синей окраски указывает на чистоту приготовленного раствора.

3.5. Приготовление раствора 2:1 соляной кислоты (HCl). 2 объема соляной кислоты (плотность 1,19 г/куб.см) смешивают с 1 объемом дистиллированной воды. Приготовленный раствор соляной кислоты проверить на наличие свободного хлора. В коническую колбу вместимостью 150 мл наливают 50 мл дистиллированной воды, вводят 1 мл раствора крахмала, 1 г сухого иодистого калия, 10 мл приготовленного раствора соляной кислоты, перемешивают и оставляют в покое на 10 мин. Отсутствие окраски содержимого колбы или слабая голубоватая окраска указывают на чистоту приготовленного раствора.

3.6. Приготовление 0,02 Н раствора тиосульфата ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) 5 г тиосульфата растворяют в 1 л кипяченой дистиллированной воды. Для лучшей сохранности в раствор добавить 10 мл амилового спирта или 2 мл ксилола или хлороформа. Раствор хранить в темной склянке, соединенной с бюреткой. Раствор употребить для работы через 10 дней после его приготовления. Если из раствора не выпадает заметный осадок, он пригоден для работы в течение 1 года.

3.6.1. Приготовление 0,02 Н раствора двухромокислого калия ($K_2Cr_2O_7$). Товарный двухромовокислый калий трижды перекристаллизовывают, сушат до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 180-200° С и хранят в эксикаторе в бюксе. Для приготовления 0,02 Н раствора отвешивают 0,9807 г приготовленного реактива, растворяют в 600 мл дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 1000 мл и содержимое доводят дистиллированной водой до метки.

3.6.2. Определение нормальности приготовленного раствора тиосульфата. В коническую колбу вместимостью 250 мл приливают 35 мл дистиллированной воды, всыпают 1 г сухого иодистого калия, при помощи пипетки точно отмеривают 15 мл 0,02 Н раствора двухромовокислого калия, 10 мл раствора (2:1) соляной кислоты и перемешивают. Тот-час же после растворения иодистого калия содержимое колбы титруют при непрерывном перемешивании приготовленным

раствором тиосульфата. При наступлении слабожелтой окраски в колбу добавить 1мл. раствора крахмала, 100 мл. дистиллированной воды и титрование продолжить до перехода окраски от синей в слегка зеленоватую (цвет трехвалентного хрома). Определение повторяют и, если расхождение не превышает 0,05 мл, берут в качестве конечного результата среднее арифметическое значение.

Нормальность раствора тиосульфата (N_1) вычисляют по формуле: $N_1 = N_2 \cdot \frac{a}{n}$

где: N_2 – нормальность раствора двухромовокислого калия;

n – количество раствора тиосульфата, пошедшего на титрование, мл;

a – количество раствора двухромовокислого калия, взятого для определения нормальности, мл.

Вычисление нормальности производят до пятого знака после запятой.

3.7. Приготовление раствора крахмала: 0,1 г рисового или пшеничного крахмала перемешивают на холоде с 20 мл дистиллированной воды в конической колбе вместимостью 50 мл и нагревают до кипения. Такой раствор крахмала пригоден только в течение одного дня. Приготовление устойчивого раствора крахмала: 1г крахмала и 0,01 г иодистой ртути (HgJ_2) растирают в ступке с небольшим количеством дистиллированной воды, и полученную суспензию медленно вливают в 200мл кипящей дистиллированной воды. Кипячение продолжают до осветления раствора. Хороший крахмал при титровании раствором тиосульфата дает резкий переход окраски от синей к бесцветной без промежуточных фиолетовых тонов. Раствор хранят в закрытой склянке.

3.8. Иодистый калий (KJ). Применяют в сухом виде. Хранить в темной склянке, обернутой в черную бумагу, в темноте.

Проверка иодистого калия на чистоту. 1г иодистого калия растворяют в 50 мл. дистиллированной воды в конической колбе вместимостью 250 мл, добавляют 10 мл раствора 2:1 соляной кислоты и 1 мл раствора крахмала. После растворения иодистого калия добавляют еще 100 мл дистиллированной воды, предварительно прокипяченной и остуженной. Содержимое колбы перемешивают и оставляют в покое на 5 мин. Отсутствие голубой окраски указывает на чистоту реактива иодистого калия.

3.9. Приготовление 0,02 Н раствора иода (J_2) в насыщенном растворе хлористого натрия ($NaCl$).

0,02 Н раствора иода (J_2) готовят из фиксанала 0,0IН раствора иода. Содержимое ампулы фиксанала переносят в мерную колбу вместимостью 500 мл. Ампулу промывают насыщенным раствором хлористого натрия, доливают этим раствором колбу до метки и хорошо перемешивают. Раствор хранят в склянке темного стекла.

Приготовление насыщенного раствора хлористого натрия ($NaCl$). К I00 мл дистиллированной воды добавляют хлористый натрий до тех пор, пока он не перестанет растворяться. Наибольшая растворимость хлористого натрия в воде 26,4%.

3.I0. Приготовление раствора I:4 серной кислоты (H_2SO_4) I объем серной кислоты (плотность I,83 г/куб.см) смешивают с 4 объемами дистиллированной воды.

3.II. Приготовление смешанного раствора хлорноватистокислого натрия ($NaClO$) и сернокислого натрия ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) 50 г сернокислого натрия растворяют в 200 мл бидистиллированной воды; 3 г хлорноватистокислого натрия растворяют в I00 мл бидистиллированной воды. 30 мл раствора хлорноватистокислого натрия и 200 мл раствора сернокислого натрия смешивают и хранят в темной склянке. I мл смешанного раствора соответствует 8-I0 мл 0,0I Н раствора тиосульфата. Концентрация активного хлора в смешанном растворе убывает медленно, но периодически следует добавлять каплю концентрированного раствора хлорноватистокислого натрия.

3.I2. Приготовление раствора роданистого калия ($KCNS$). 2 г роданистого калия растворяют в 200 мл раствора сернокислого натрия. Приготовление 25%-ного раствора сернокислого натрия ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) : 50 г сернокислого натрия растворяют в 200 мл бидистиллированной воды.

3.I3. Приготовление раствора азида натрия (NaN_3). 0,5 г азида натрия растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды в мерной колбе вместимостью I00 мл и содержимое доводят до метки.

3.I4. Приготовление 40% раствора сульфаминовой кислоты (NH_2SO_3H) или 40% раствора мочевины ($CO(NH_2)_2$). 40 г сульфаминовой кислоты или мочевины растворяют в небольшом

количестве бидистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 100 мл, и содержимое доводят до метки.

3.15. Приготовление раствора фторида калия ($KF \cdot 2H_2O$). 40 г фторида калия растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 100 мл, и содержимое доводят до метки.

4. Проведение анализа

4.1. В кислородную склянку с фиксированным растворенным кислородом приливают 5 мл раствора (2:1) соляной кислоты (жидкость над осадком в склянке должна быть прозрачной).

Сливание прозрачной жидкости через край не имеет значения для определения. Склянка закрывается пробкой, содержимое тщательно взбалтывается и оставляется на 5 мин.

4.2. Осадок манганитов, выпавший в щелочной среде, растворяется, окисляет иодистые соединения, и жидкость окрашивается в желтый цвет от выделившегося иода. Пробу переливают в коническую колбу вместимостью 250–300 мл и титруют 0,02 Н раствором тиосульфата.

4.3. Титрование ведут (при непрерывном перемешивании содержимого колбы) до окрашивания жидкости в слабожелтый цвет.

4.4. Прибавляют около 1 мл свежеприготовленного раствора крахмала и продолжают по каплям титровать до исчезновения синей окраски. Окраске должна исчезать от одной последней капли раствора тиосульфата.

4.5. Небольшим количеством оттитрованной жидкости ополаскивают кислородную склянку и выливают в колбу для титрования. Окончательно дотитровывают несколькими каплями тиосульфата.

4.6. Иногда после окончания титрования синяя окраска раствора вновь появляется через некоторое время. Это может происходить в случае присутствия в воде ничтожных количеств нитратов, попавших в пробу из воздуха лаборатории.

5. Обработка результатов

Содержание в воде растворенного кислорода (X), мг/л, вычисляют по формуле (округляют до 0,01 мг/л).

$$X = \frac{8 \cdot n \cdot N \cdot 1000}{V - 2},$$

где: 8 – эквивалент кислорода;

n – количество раствора тиосульфата, пошедшее на титрование пробы мл;

N – нормальность раствора тиосульфата;

V – вместимость кислородной склянки, мл;

2 – объем растворов реактивов, введенных в кислородную склянку при фиксировании растворенного кислорода, мл.

6. Проведение анализа с учетом мешающих факторов

6.1. Вода богата органическими веществами (окисляемость более 15 мг/л). Вводят поправку на их кодопотребление.

6.1.1. Анализируемую воду отбирают в две одинаковых кислородных склянки ("а" и "б") и пипетками с длинными носиками вносят в обе по 3-5 мл 0,02 Н раствора иода в насыщенном растворе хлористого натрия. Склянки закрывают пробками и перемешивают многократным резким перевертыванием, и оставляют в покое на 5 минут.

6.1.2. Для фиксирования растворенного кислорода в обе склянки вносят по 1 мл щелочного раствора иодистого калия. Затем в склянку "б" вводят 1 мл раствора хлористого марганца, а в склянку "а" – 1 мл дистиллированной воды. Склянки закрывают пробками и перемешивают.

6.1.3. После оседания осадка в обе склянки добавляют по 5 мл раствора 2:1 соляной кислоты (жидкость над осадком в склянках должна быть прозрачной). Склянки закрывают пробками и содержимое тщательно взбалтывают.

6.1.4. После полного растворения осадка пробы переливают в конические колбы вместимостью 250-300 мл и титруют 0,02 Н раствором тиосульфата.

6.1.5. Содержание в воде растворенного кислорода (X), мг/л вычисляют по формуле:

$$X = \frac{8 \cdot N \cdot (n_б - n_а) \cdot 1000}{(V - 3) - 2},$$

где: 8, N и V – по предыдущему;

$n_б$ – количество раствора тиосульфата, пошедшего на титрование содержимого склянки "б", мл ;

$n_а$ – то же, склянки "а", мл ;

J – объем раствора иода, вносенного в склянки в начале определения, мл ;

2 – объем растворов реактивов, введенных в склянки при фиксировании растворенного кислорода, мл.

6.2. Вода содержит восстановители.

Определение кислорода проводят по методу Росса.

6.2.I. После отбора пробы анализируемой воды в кислородную склянку добавляют 0,5 мл раствора (I:4) серной кислоты и 0,5 мл смешанного раствора хлорноватистокислого натрия и сернокислого натрия. Склянку закрывают пробкой, взбалтывают и на 30 мин оставляют в темном месте.

6.2.2. Для устранения избытка хлорноватистокислого натрия добавляют I мл раствора роданистого калия, взбалтывают, и оставляют в покое на I0 минут.

6.2.3. Фиксирование растворенного кислорода проводят в соответствии с п. I.6.

6.2.4. Анализ выполняют согласно п.п. 4.I–4.5.

6.2.5. Содержание в воде растворенного кислорода (X), мг/л, вычисляют по формуле:

$$X = \frac{8 \cdot n \cdot N \cdot 1000}{V - 4},$$

где: $8, n, N$ и V – по предыдущему;

4 – объем растворов реактивов, введенных в кислородную склянку для удаления восстановителей и фиксирования растворенного кислорода, мл.

6.3. Вода содержит азот нитритов в концентрации выше 0,05 мг/л. Влияние его устраняют добавлением азида натрия.

6.3.I. Перед растворением осадка в кислоте в кислородную склянку вносят несколько капель 5% раствора азида натрия. В случае отсутствия последнего добавить 40% раствор сульфаминовой кислоты или мочевины.

6.3.2. Анализ выполняют в соответствии с п.п. 4.I–4.5. обработка результатов производится согласно разделу 5.

6.4. Вода содержит трехвалентное железо в концентрации более I мг/л. Влияние его устраняют добавлением фторида калия.

6.4.I. Перед растворением осадка в кислоте в кислородную склянку добавляют I мл 40% раствора фторида калия.

6.4.2. Анализ выполняют в соответствии с п.п. 4.I-4.5. Титрование пробы тиосульфатом ведут быстро.

6.4.3. Содержание в воде растворенного кислорода (X), мг/л, вычисляют по формуле:

$$X = \frac{8 \cdot n \cdot N \cdot 1000}{V-3}$$

где: $8, n, N$ и V - по предыдущему;

3 - объем растворов, введенных в кислородную склянку для удаления влияния трехвалентного железа и фиксирования растворенного кислорода, мл.

Литература

I. Алекин О.А., Семенов А.Д., Скопинцев Б.А. Руководство по химическому анализу вод суши. Гидрометеоиздат, Л., I973 г.

2. Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод. Гостеолтехиздат. М., I963 г.

Приложение 5

Вода для заводнения нефтяных пластов. Определение содержания твердых взвешенных веществ в подтоварной воде.

Метод устанавливает определение твердых взвешенных веществ в подтоварной и промысловой сточной водах, содержащих нефть, и основан на фильтрации пробы воды, обработанной растворителем, через бумажный фильтр с последующей промывкой фильтра растворителем.

I. Отбор пробы

I.I. Объем пробы воды не должен быть менее 500 мл.

I.2. При содержании твердых взвешенных веществ в воде меньше I0 мг/л, объем пробы воды не должен быть менее I000 мл.

I.3. Пробы воды отбирают в стеклянные или полиэтиленовые емкости соответствующей вместимости, хорошо вымытые и ополоснутые порцией отбираемой на анализ воды.

I.4. Пробу воды отбирают без доступа воздуха при помощи резиновой трубки, опущенной до дна емкости.

I.5. Емкости при отборе проб воды заполняют под пробку.

I.6. Пробы воды, предназначенные для определения твердых взвешенных веществ, не консервируют. Анализу подвергают весь объем пробы. Определение производят не позднее 3-5 часов после отбора пробы

2. Аппаратура, материалы, реактивы

Стеклянные или полиэтиленовые емкости вместимостью 500 и I000 мл.

Посуда мерная лабораторная стеклянная вместимостью: колбы I00 и I000 мл, колбы мерные I00 мл, цилиндры I00 и 500 мл.

Химические воронки.

Промывалка вместимостью 500 мл.

Бюксы.

Пинцет.

Фильтры бумажные "Белая лента".

Трубка резиновая диаметром 8 мм.

Шкаф сушильный с регулятором температуры.

Серебро азотнокислое.

Ацетон.

Хлороформ.

Спирт этиловый.

Вода дистиллированная.

Все реактивы, используемые в анализе, должны быть квалификации чистые для анализа /ч.д.а./.

3. Подготовка к анализу.

3.1. Фильтр бумажный "белая лента" помещают в бюкс и сушат в течение около 1 часа в сушильном шкафу при температуре 105°С до постоянной массы, взвешивают на аналитических весах с точностью до 1 мг и сохраняют в эксикаторе.

3.2. Приготовление раствора азотнокислого серебра: 1.7 г азотнокислого серебра растворяют в 100 мл дистиллированной воды.

3.3. Приготовление спирто-бензольной смеси: бензол и спирт этиловый смешивают в соотношении 1:1.

4. Проведение анализа

4.1. Пробу воды взбалтывают и переносят в делительную воронку соответствующей вместимости.

4.2. Твердые взвешенные вещества оставшиеся на пробке и стенках емкости смывают хлороформом и дистиллированной водой в ту же делительную воронку.

4.3. Содержимое делительной воронки тщательно перемешивают и после отстаивания в течение 2-3 мин экстракт фильтруют через бумажный фильтр, подготовленный в соответствии с п.3.1., без слива промежуточного слоя /с целью удержания твердых взвешенных веществ в делительной воронке/.

4.4. Экстракцию нефти повторяют несколько раз, до получения бесцветного экстракта, добавляя по 20-25 мл хлороформа.

4.5. После окончания экстракции и фильтрования экстракта на на этот же бумажный фильтр порциями 20-25 мл сливают из делительной воронки промежуточный слой /смесь твердых взвешенных веществ, хлороформа и воды/ с небольшим объемом воды.

4.6. После фильтрации промежуточного слоя бумажный фильтр для ускорения фильтрации воды смачивают 10-15 мл ацетона и фильтруют весь объем воды, находящийся в делительной воронке.

4.7. Фильтр с осадком, не вынимая из воронки, подсушивают до воздушно-сухого состояния в сушильном шкафу при температуре 50-60°С.

4.8. Фильтр и осадок на нем отмывают спирто-бензольной смесью от следов нефти /до бесцветного экстракта/ и дистиллированной водой от солей до отрицательной реакции на хлор-ион /реакция с азотнокислым серебром/.

4.9. Фильтр с осадком сушат на воздухе до воздушно-сухого состояния и переносят в бюкс, в котором производили взвешивание этого бумажного фильтра.

4.10. Фильтр с осадком в бюксе сушат в сушильном шкафу при температуре 105-110°С до постоянной массы и взвешивают.

5. Обработка результатов

Содержание твердых взвешенных веществ в подтоварной и промысловой сточной воде / X /,мг/л, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(m_1 - m_2)\,1000}{V}$$

где m_1 - масса бюкса с фильтром и осадком, мг;

m_2 - масса бюкса с фильтром без осадка, мг;

V - объем пробы воды, мл.

Приложение 6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА В НЕФТЕПРОМЫСЛОВЫХ СТОЧНЫХ ВОДАХ [1]

Содержание растворенного кислорода в промысловых сточных водах является важнейшей характеристикой агрессивной коррозионной среды и дает возможность не только прогнозировать скорость разрушения металлического оборудования, но и во многих случаях предрешить применение эффективных мер по снижению коррозии.

I. Определение растворенного кислорода в водах, содержащих значительное количество соединений двухвалентного железа (девонские воды) [2]

I.I. Приведенные в литературе многочисленные методы анализа содержания кислорода в электролитах с устранением мешающего влияния солей закисного железа не приемлемы для сточных вод девонских месторождений. Это объясняется рядом причин: необходимостью введения значительного количества различных реактивов, вместе с которыми вносится добавочное количество растворенного кислорода, образованием окрашенных соединений, затрудняющих фиксирование эквивалентной точки и т.п. Все это приводит к весьма существенным ошибкам, особенно при анализе высокоминерализованных промысловых вод, где растворимость кислорода невысока (I-2 мг/л).

Основным источником трудностей здесь является присутствие в девонских водах солей двухвалентного железа. Эта особенность и положена в основу разработанного лабораторией коррозии ВНИИСПТ нефть колориметрического метода определения кислорода, который предусматривает использование в качестве реагента $Fe(OH)_2$ образующегося при добавлении к анализируемой воде щелочи (3).

Применение этого метода на промыслах Башкирии дало возможность экспериментально доказать, что основной причиной увеличения агрессивности девонских сточных вод является попадание в

---

1) Методика ВНИИ СПТнефть, утверждена Миннефтепромом в 1976 году.

2) При концентрации двухвалентного железа более 20 мг/л.

них кислорода.

I.2. Принцип метода.

Ионы Fe^{2+}, содержащегося в девонских водах, образуют в щелочной среде гидратное соединение $Fe(OH)_2$, взаимодействующее с растворенным кислородом:

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4Fe(OH)_3$$

Количество образовавшегося Fe^{3+} эквивалентно концентрации кислорода в исследуемой воде определяют колориметрическим методом.

I.3. Необходимые реактивы.

- гидрат окиси натрия – 40% раствор;
- фосфорная кислота – 25% раствор;
- калий роданистый или аммоний роданистый – I0% раствор;
- соляная кислота, разбавленная I:I;
- перекись водорода – 30% раствор;
- соль Мора, х.ч. $[(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4] \cdot 6H_2O$.

I.4. Ход анализа.

Для отбора пробы используют специальный сосуд, емкостью I25-I30 мл, снабженный припаянным к его внутренней стенке стеклянным бюксом. В этот бюкс предварительно пипеткой наливают около 2 мл раствора $NaOH$ и закрывают его стеклянным шариком с помощью пинцета таким образом, чтобы в бюксе не оставалось пузырька воздуха. Затем в этот сосуд отбирают исследуемую воду через пробоотборный шланг, спуская его на дно сосуда и вытесняя несколько объемов воды, После этого, не перекрывая тока воды, поднимают шланг и закрывают сосуд пробкой, следя за тем, чтобы в пробу не попал пузырек воздуха. Одновременно в другой сосуд отбирают "холостую" пробу без добавки щелочи. После отбора пробы сосуд с исследуемой водой переворачивают и несколько раз встряхивают до образования равномерной взвеси гидратов. При отсутствии специального сосуда пробу можно отбирать в обычную тарированную колбу с притертой пробкой, и после

заполнения её исследуемой водой щелочь приливать пипеткой. Однако при этом результаты могут быть несколько завышенными за счет попадания воздуха при дозировании щелочи.

Пробу оставляют в покое на 5-10 минут для отстаивания осадка гидратов, после чего вносят 3 мл фосфорной кислоты, перемешивают содержимое и отстаивают 5-10 минут.

I.5. Колориметрирование.

Из кислородной колбы отбирают пипеткой 5-10 мл пробы, переносят в мерную колбу на 100 мл, приливают туда же 5 мл HCl, 50 мл дистиллированной воды, 10 мл $KCNS$, доводят объем до метки, тщательно перемешивают и фотометрируют на ФЭК-М (или ФЭК-56) с синим светофильтром. В качестве "фона" используют "холостую пробу", подготовленную аналогичным образом.

В зависимости от предполагаемого содержания O_2 определение проводят в кюветах 20 мм (при содержании более I мг/л) и 50 мм (при содержании менее I мг/л).

Концентрацию Fe^{3+} в пробе, соответствующую найденному значению оптической плотности, находят по калибровочной кривой, построенной по стандартному раствору соли Мора.

Содержание кислорода в анализируемой пробе рассчитывают по следующей формуле:

$$O_2 = \frac{a \cdot 14{,}3}{V - K} \quad \text{мг/л},$$

где: a - содержание Fe^{3+} в мг, найденное по калибровочной кривой;

V - объем пробы, взятой для колориметрирования, мл;

I4,3 - коэффициент пересчета Fe на O_2 на I л пробы.

К - поправочный коэффициент, равный:

$$K = \frac{C \cdot V}{V_1},$$

где: C - объем реактивов, влитых в кислородную склянку, мл;

V_1 - объем кислородной колбы, мл.

I.6. Построение калибровочной кривой.

Приготовление стандартного раствора.

Навеску соли Мора - 0,70216 г растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе, подкисляют, приливая несколько капель концентрированной H_2SO_4, и доводят объем до I л. I мл этого раствора содержит 0,I мг Fe^{2+} - раствор "А", I00 мл раствора "А" переносят в мерную колбу объемом I л, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. I мл этого раствора содержит 0,0I мг Fe^{2+} - раствор "В".

Для анализа вод, содержащих более I мг/л кислорода, калибровочную кривую строят по стандартному раствору "А".

Для этого в ряд мерных колб на I00 мл приливают I-I0 мл раствора "А" с интервалом I мл. Затем в каждую колбу в строгой последовательности приливают: 5 мл HCℓ (I:I), 50 мл дистиллированной воды, I0 мл KCNS и 3 капли H_2O_2, перемешивают, доводят до метки дистиллированной водой и снова перемешивают. Выдерживают 2-3 минуты, предохраняя от прямого солнечного света и фотометрируют. В качестве "фона" используют те же реактивы кроме стандартного раствора. Для проб с низким содержанием растворенного кислорода калибровочную кривую строят по стандартному раствору "В".

Примечание. В водах, содержащих высокие количества кислорода (более 2 мг/л), определение можно заканчивать объемным методом (комплексометрическим, иодометрическим).

2. Определение растворенного кислорода в водах, содержащих сернистые соединения (угленосные воды).

В средах, содержащих сульфиды и другие сернистые соединения, определению концентрации растворенного кислорода обычным методами мешают вещества, реагирующие с иодом. Анализ

различных вариантов определения O_2 в присутствии таких веществ показал, что для этой цели предпочтение можно отдать только двум методам: с предварительной добавкой иода и с предварительным окислением мешающих веществ гипохлоритом.

Оба метода были отработаны в лаборатории коррозии ВНИИСПТнефть применительно к нефтепромысловым сточным водам.

Первый из них рекомендуется для вод, содержащих не более 20 мг/л мешающих соединений. Второй - для более высоких концентраций.

2.I. Метод с предварительной добавкой иода.

2.I.I. Принцип метода

Вещества, реагирующие с иодом, связываются предварительной добавкой в пробу известного количества иода; содержание кислорода, эквивалентное количеству выделившегося иода, находят по разности в основной и контрольной пробе.

2.I.2. Ход определения.

Предварительно устанавливают количество иода, необходимое для связывания соединений, реагирующих с иодом в исследуемой сточной воде. Для этого в кислородную склянку объемом 150 мл отбирают пробу воды, вносят пипеткой определенное количество титрованного раствора иода, закрывают пробкой, выдерживают 3-5 минут, подкисляют I мл H_2SO_4 и титруют тиосульфатом. Иод должен быть в избытке.

Затем в 2 кислородные склянки, желательно одинакового объема, отбирают исследуемую воду, соблюдая правила отбора пробы для определения O_2. В обе склянки вносят пипеткой, погружая её почти до дна, необходимое количество раствора иода, затем в одну склянку вносят I мл раствора $MnSO_4$ и I мл щелочного раствора иодида калия ("рабочая" склянка). В другую склянку," холостую", вносят только I мл щелочного раствора иодида калия. После чего обе склянки закрывают без пузырька

воздуха, тщательно перемешивают содержимое и оставляют до отстаивания осадка гидратов (в колбе, куда был добавлен раствор $MnSO_4$). Затем приливают в обе склянки 2 мл H_2SO_4 (если в воде присутствуют соединения Fe^{2+} или Fe^{3+} , подкислить следует H_3PO_4), осадок при этом растворяется, выливают содержимое в коническую колбу и титруют выделившийся иод тиосульфатом в присутствии крахмала до обесцвечивания. Содержание кислорода в пробе рассчитывают по разности содержания иода в "рабочей" и "холостой" пробах до следующей формуле:

$$O_2 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot H \cdot 8K \cdot 1000}{V - V_3} \quad \text{мг/л},$$

где:

V – объем кислородной склянки;

V_1 – объем раствора тиосульфата, израсходованный на титрование иода, выделившегося в "рабочей" склянке, мл;

V_2 – объем раствора тиосульфата, израсходованный на титрование иода в "холостой" пробе, мл;

V_3 – объем реактивов, влитых в кислородную склянку

$$(MnCl_2), KJ + KOH, J_2, H_3PO_4, \quad \text{мл};$$

K – поправочный коэффициент раствора тиосульфата;

8 – эквивалентный вес O_2;

H – нормальность раствора тиосульфата.

Примечание. Если объемы склянок для "холостой" и "рабочей" проб не одинаковы, необходимо ввести соответствующий пересчет.

2.2. Метод с предварительным окислением мешающих веществ (сульфиды, сульфаты, тиосульфаты)

Принцип метода.

Мешающие вещества предварительно окисляются гипохлоритом натрия, избыток которого связывается роданистым калием. В дальнейшем кислород определяется обычным методом Винклера (I).

Необходимые реактивы:

- раствор соли марганца: 480 г $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ или 425 г $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ растворяют в I литре дистиллированной воды.
- Иодид калия (щелочной раствор): KOH - 700 г или NaOH -500 г растворяют в 700 мл дистиллированной воды, дают осадку карбонатов отстояться и сливают в другую колбу. Отдельно в небольшом количестве воды растворяют I50 г KJ . Этот реактив не должен давать посинения при подкислении в присутствии крахмала. Затем оба раствора сливают вместе и доводят дистиллированной водой до метки.
- фосфорная кислота H_3PO_4 , удельный вес I,685.
- Серная кислота H_2SO_4 , удельный вес I,84.
- Натрий сернокислый $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ - 25% раствор.
- Калий или аммоний роданистый KCNS, NH_4CNS - I0% раствор в 25% растворе натрия сернокислого.
- Тиосульфат натрия - 0,0I Н раствор.
- Йод - 0,I Н раствор в 20% растворе NaCl . Фиксанал йода 0,I Н растворяют в 20% NaCl и доводят этим раствором до I литра.
- Гипохлорит натрия - NaClO.

Гипохлорит натрия готовят из продажной хлорной извести (белильной) следующим образом: 200 г хлорной извести помещают в мерную колбу объемом на I литр, приливают 250 мл 40% по объему раствора углекислого натрия, и затем приливают I25 мл I0% раствора NaOH , и доливают до метки дистиллированной водой. Смесь хорошо перемешивают и оставляют в покое на

неделю. Затем прозрачный раствор осторожно сифонируют, не взмучивая осадка, в склянку из темного стекла.

Раствор сохраняют в темном месте. Устанавливают нормальность или % - содержание раствора гипохлорита натрия. Для этого в коническую колбу на 250 мл приливают 50 мл 0,I Н раствора H_2SO_4, прибавляют I г KJ и после его растворения вносят отмеренный пипеткой объем раствора гипохлорита (I-3 мл). Плотно закрыв колбу, смесь перемешивают и титруют выделившийся иод 0,0I Н. раствором тиосульфата в присутствии крахмала.

Нормальность раствора гипрохлорита вычисляют по формуле:

$$X = Y \cdot H \quad ,$$

где: X - нормальность раствора гипохлорита;

Y - количество раствора тиосульфата, израсходованного на титрование;

H - нормальность раствора тиосульфата.

Крахмал 0,5%.

2.2.2. Ход анализа.

Предварительное определение необходимых реактивов для устранения мешающего влияния восстановителей

Как правило, для предварительного окисления достаточно I мл раствора $NaClO$. Однако рекомендуется проводить предварительное определение необходимого количества реагентов. Для этого в колбу, заполненную исследуемой водой, прибавляют 0,5 мл H_2SO_4 и I-0,5 мл раствора $NaClO$. Закрывают колбу, перемешивают и оставляют в темном месте на несколько минут. Затем добавляют около 0,I г KJ и I мл H_3PO_4, закрывают колбу пробкой и перемешивают. Выделение иода показывает, что гипохлорит в избытке.

Если иод не выделяется, прибавляется еще I мл $NaClO$. Гипохлорит должен быть в избытке.

Для проверки необходимого количества роданида к пробе приливают установленный ранее объем N_2ClO как указано выше, затем I мл роданида, перемешивают, выдерживают 5 минут, прибавляют KJ и кислоту как указано для определения $NaClO$.

При достаточном количестве роданида иод не должен выделяться.

2. 2.3. Определение содержания кислорода

В кислородную колбу объемом II0-I30 мл отбирают пробу воды, как обычно при отборе воды для определения кислорода. Затем приливают I мл H_2SO_4 и установленное количество $NaClO$, закрывают колбу пробкой без пузырька воздуха, перемешивают и ставят на 30 минут в темное место. После этого добавляют установленное количество роданида, колбу снова закрывают и ставят на I0 минут в темноту. Затем приливают I мл раствора $MnSO_4$ и 2 мл щелочного раствора иодида, закрывают пробкой без пузырька воздуха, перемешивают содержимое и оставляют до отстаивания осадка гидратов. Приливают 3 мл H_3PO_4, перемешивают и переносят содержимое колбы количественно в коническую колбу, и титруют выделившийся иод тиосульфатом в присутствии крахмала до обесцвечивания.

Содержание кислорода в пробе рассчитывают по формуле:

$$O_2 = \frac{V_1 H \cdot 8K \cdot 1000}{V - V_3} \quad \text{мг/л}$$

ОНТИ ВНИИ Зак. I93. Тир. 750 экз.
Л - 78347 . Подписано к печати. 16.10.84г.

gost.e-ecolog.ru